

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

69. Jahrgang · Nr. 10 · Seite 313–340 · 21. Mai 1957

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Autoxydation von Kohlenwasserstoffen und die Cumol-Phenol-Synthese

Von Prof. Dr., Dr. h. c. H. HOCK und Dr. H. KROPF

Institut für Brennstoffchemie der Bergakademie Clausthal

Nach einem Plenarvortrag von H. Hock auf der GDCh-Hauptversammlung in Hamburg
am 22. September 1956

Es wird ein Überblick über das Verhalten der einzelnen Kohlenwasserstoff-Typen bei der Autoxydation gegeben und dabei der jeweilige Mechanismus, auch bei der katalytischen Beschleunigung, erörtert. Weiterhin wird auf einige Reaktionen der jeweils resultierenden Peroxyde eingegangen, besonders auf die auch technisch wichtige Säurespaltung der Hydroperoxyde. Schließlich wird der derzeitige Stand der technischen Cumol-Phenol-Synthese erörtert; die verschiedenen Arbeitsweisen werden im einzelnen geschildert und ungefähre Produktionszahlen genannt.

Mit dem wenig glücklich gewählten Wort „Autoxydation“ werden Oxydationen bezeichnet, in denen molekularer Sauerstoff das Oxydans ist. Die weitreichende Bedeutung solcher Vorgänge im unbelebten und belebten organisch-chemischen Geschehen bedarf kaum der Erwähnung. Immerhin sei an einschlägige Beispiele erinnert, wie Leinöl-Trocknung, Verharzung von Kraft- und Schmierstoffen, Alterung des Kautschuks, Selbstentzündung von Kohlen und Mineralölen, Verderben natürlicher Fette und Öle an der Luft, Paraffin-Oxydation und, nicht zuletzt, an die zahlreichen Oxydationen im Lebensprozeß.

Die ersten Ansätze einer theoretischen Klärung solcher Vorgänge hat wohl C. Engler¹⁾ vor mehr als 50 Jahren gemacht. Aus der Folgezeit sind nur wenige Arbeiten bekannt²⁾. Erst ab 1930 wächst das Interesse auf diesem Gebiet, wozu vielleicht die überraschende Auffindung des kristallinen Tetrallyl-hydroperoxyds und seine Strukturaufklärung³⁾ beigetragen haben mag. In den letzten 12 Jahren ist die Zahl der einschlägigen Publikationen sehr stark angewachsen, vor allem jener, mit technischem Einschlag, was letztlich auf die Entdeckung des Cumylhydroperoxyds und seiner Säurespaltung in Phenol und Aceton⁴⁾ zurückzuführen ist, wodurch gewisse Hydroperoxyde eine besondere Bedeutung erlangten.

A. Autoxydation von Kohlenwasserstoffen

Zweckmäßig unterscheidet man zwischen Kohlenwasserstoffen, bei denen die Autoxydationsfähigkeit durch reaktiven Wasserstoff bedingt ist, und solchen, bei denen die Autoxydation auf Grund eines Systems konjugierter Doppelbindungen einsetzt.

¹⁾ C. Engler u. J. Weissberg: Kritische Studien über die Vorgänge bei der Autoxydation, Braunschweig 1904.

²⁾ Vgl. u. a. H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 3530, 3535 [1913]; 58, 1075 [1925]; H. Staudinger, K. Dyckerhoff, H. W. Klever u. L. Ruzicka, ebenda 58, 1079 [1928]; H. N. Stephens, J. Amer. chem. Soc. 50, 568 [1928]; K. Ziegler u. L. Ewald, Liebigs Ann. Chem. 479, 281 [1930]; 504, 162, 182 [1933].

³⁾ H. Hock u. W. Susemihl, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 61 [1933].

⁴⁾ H. Hock u. S. Lang, ebenda 77, 257 [1944].

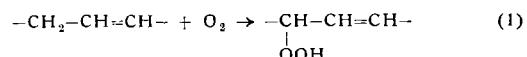
I. Verhalten von Kohlenwasserstoffen mit reaktivem Wasserstoff

Wasserstoff in α -Stellung zu einer olefinischen Doppelbindung oder einem aromatischen System lässt sich bekanntlich besonders leicht substituieren, und dasselbe gilt auch für Wasserstoff an einem tertiären Kohlenstoff. Er wird daher als „reaktiver Wasserstoff“ bezeichnet. Diese Zusammenhänge zwischen Konstitution und Reaktivität gehen auch aus den Dissoziationsenergien $D(R\cdots H)$ der einschlägigen Kohlenwasserstoffe hervor, wie die Werte nach M. Swarc⁵⁾ (Tabelle 1) zeigen.

R	D(R...H) (kcal/Mol)	R	D(R...H) (kcal/Mol)
CH ₃ ...	101	C ₆ H ₅ CH ₂ ...	77,5
C ₂ H ₅ ...	98	i-C ₃ H ₇ ...	89?
n-C ₃ H ₇ ...	95	(CH ₃) ₃ C...	85?
n-C ₄ H ₉ ...	94	CH ₂ =CH...	104?
CH ₂ =CH-CH ₂ ...	77	C ₆ H ₅ ...	104

Tabelle 1
Trennungsenergien $D(R\cdots H)$ von Kohlenwasserstoffen

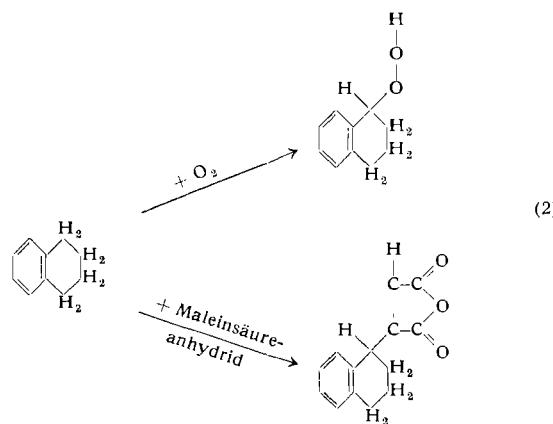
Die von uns aufgestellte Bruttogleichung (1) für die Autoxydation von Tetralin³⁾ und analogen Kohlenwasserstoffen, d. h. Einschiebung des Sauerstoffs zwischen Alkyl-Rest und reaktivem Wasserstoff, war wohl das erste Beispiel eines Reaktionsverlaufes, der späterhin von K. Alder⁶⁾ als „substituierende Addition in Allyl-Stellung“ bezeichnet wurde und wozu u. a. auch die Reaktionen von



⁵⁾ M. Swarc, Chem. Reviews 47, 75 [1950]; vgl. auch E. Wicke: Landolt-Börnstein I, 3, Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg, 3. Aufl., S. 556.

⁶⁾ K. Alder, F. Pascher u. A. Schmitz, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 27 [1943].

Maleinsäureanhydrid oder Azo-dicarbonsäureester mit solchen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Tetralin (2), gehören.

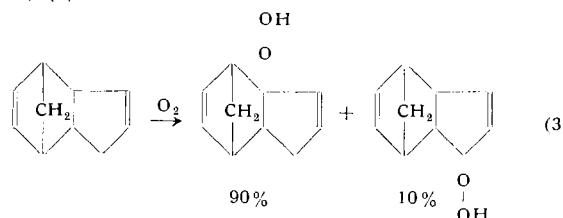


In Analogie zu den Alkoholen unterscheidet man auch hier zwischen primären, sekundären und tertiären Hydroperoxyden.

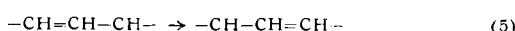
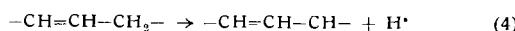
1.) Monoolefine

Hier sind die Ringolefine wesentlich leichter autoxydabel als die Kettenolefine. Wir haben aus der Gruppe der ringförmigen Olefin-hydroperoxyde z. B. die Hydroperoxyde des Cyclohexens, des Äthylcyclohexens und p-Menthens dargestellt⁷⁾, aus der Gruppe der kettenförmigen Olefin-hydroperoxyde das Hydroperoxyd von n-Hexen-(1), ferner solche, die einem Gemisch verzweigter Hexene entstammen⁸⁾, sowie in jüngster Zeit noch die Hydroperoxyde von n-Octen-(1) und n-Decen-(1)⁹⁾.

Ist nun das α -Kohlenstoff-Atom gleichzeitig tertärer Natur, so steigt die Reaktivität erwartungsgemäß erheblich. Beispielsweise entsteht bei der Autoxydation von Dicyclopentadien, das zwei Hydroperoxyde nebeneinander bilden kann, zu 90% ein tertiäres und zu 10% ein sekundäres¹⁰⁾ (3):



Bei der Autoxydation der Olefine ist noch kurz eine Besonderheit zu erwähnen. Da die Startreaktion der Autoxydation in der Ablösung eines Wasserstoffatoms besteht (4) – auf den Reaktionsmechanismus im einzelnen wird noch zurückgekommen – kann sich das verbleibende Alkyl-Radikal z. T. isomerisieren (5):



Durch diese Allyl-Verschiebung erhält man in gewissen Fällen ein Gemisch isomerer Hydroperoxyde¹¹⁾.

⁷⁾ H. Hock u. O. Schrader, Naturwissenschaften 24, 159 [1936]; diese Ztschr. 49, 565 [1936]; H. Hock u. J. Schweitzer, unveröff. Versuche; H. Hock u. S. Lang, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 300 [1942].

⁸⁾ H. Hock u. A. Neuwirth, ebenda 72, 1562 [1939].

⁹⁾ H. Hock u. H. Kropf, noch unveröff. Versuche.

¹⁰⁾ H. Hock u. F. Depke, Chem. Ber. 84, 356 [1951].

¹¹⁾ Vgl. u. a. E. H. Farmer, H. P. Koch u. D. A. Sutton, J. chem. Soc. [London] 1943, 541; E. H. Farmer u. D. A. Sutton, ebenda 1946, 10; J. Ross, A. J. Gebhart u. J. F. Gerecht, J. Amer. chem. Soc. 71, 282 [1949].

2.) Benzol-kohlenwasserstoffe und analoge Systeme

Der Autoxydation ebenfalls sehr leicht zugänglich sind einfache Benzol-kohlenwasserstoffe und analoge Systeme, wie z. B. p-Xylo, Äthylbenzol, Cumol, p-Cymol, ferner Tetralin, Hydrinden, Fluoren, Dihydroanthracen, 1,4-Dialin usw., deren Hydroperoxyde größtenteils von uns aufgefunden wurden¹²⁾. Man kann diese Hydroperoxyde sämtlich als „substituierte“ Benzyl-hydroperoxyde auffassen. Das Benzyl-hydroperoxyd selbst wird allerdings zweckmäßig durch Autoxydation von Benzyl-magnesiumchlorid dargestellt, wie wir sowie C. Walling, unabhängig voneinander, zeigen konnten¹³⁾.

Die erwähnte Steigerung der Autoxydationsfähigkeit beim Übergang von primärem über sekundären zu tertiärem Kohlenstoff läßt sich in der Reihe der Benzol-kohlenwasserstoffe besonders gut zeigen. Schon früher schätzten wir auf Grund entsprechender Versuche das Verhältnis der Autoxydationsgeschwindigkeit von Tetralin zu Methyl-tetralin auf etwa 1:10¹⁴⁾. Wir haben in letzter Zeit die relativen Autoxydationsgeschwindigkeiten der Reihe Toluol/Äthylbenzol/Cumol unter einigermaßen vergleichbaren Bedingungen bestimmt⁹⁾. Die Ergebnisse (s. Tabelle 2) stimmen recht gut überein mit denen, die bei der Autoxydation von Tetralin und Methyl-tetralin¹⁴⁾, ferner von Dicyclopentadien¹⁰⁾, das, wie erwähnt, zwei Hydroperoxyde bildet, erhalten wurden.

Dauer, h: 10
Kohlenwasserstoff: 1 Mol
Zusätze: 0,5 mMol Katalysator
10 mMol Cumyl-hydroperoxyd

Kohlenwasserstoff	Toluol	Äthylbenzol	Cumol
Temperatur, °C	95	100	95 105
KW-Umsatz, % d. Th. relativ	0,75 1	3,9 5,2	20,5 27,3
			39,1 52,1

Tabelle 2
Relative Autoxydationsgeschwindigkeiten von Toluol, Äthylbenzol und Cumol

3.) Paraffine und Cycloparaffine

Auch hier sind die cyclischen Vertreter leichter autoxydabel, und weiterhin ist die oben erwähnte Abstufung der Autoxydationsfähigkeit von tertiärem zu sekundärem Kohlenstoff zu erkennen. Aus diesem Grunde sind also Dekalin und Hydrindan¹⁵⁾, d. h. die kondensierten Systeme, diesbezüglich besonders bevorzugt. Aber auch aus Cyclohexan mit sekundärem Kohlenstoff kann noch ein Hydroperoxyd erhalten werden¹⁶⁾. Bei den Paraffinen sinkt verständlicherweise mit abnehmender Verzweigung die Autoxydationsfähigkeit, so daß die Darstellung der unverzweigten Alkyl-hydroperoxyde besonders schwierig ist¹⁷⁾. Zudem wird hier ein statistisches Gemisch der möglichen Hydroperoxyde erhalten¹⁸⁾.

Bezüglich der Hydroperoxyde aus verzweigten Paraffinen sei die technische Herstellung von tert.-Butyl-hydroperoxyd und di-tert.-Butylperoxyd durch Dampf-

¹²⁾ H. Hock u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 169 [1943]; 77, 257 [1944]; 66, 61 [1933]; 75, 1051 [1942]; Chem. Ber. 83, 227, 327 [1950]; J. H. Helberger, A. v. Rebay u. H. Fettback, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1643 [1939].

¹³⁾ H. Hock u. F. Ernst, unveröff. Versuche; C. Walling u. A. Buckler, J. Amer. chem. Soc. 75, 4372 [1953].

¹⁴⁾ H. Hock, F. Depke u. G. Knauel, Chem. Ber. 83, 238 [1950].

¹⁵⁾ R. Criegee, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 22 [1944]; R. Criegee u. H. Zoga, Chem. Ber. 84, 215 [1951].

¹⁶⁾ R. Tannenberger, Dissert. T.H. Karlsruhe 1946; A. Farkas u. E. Passaglia, J. Amer. chem. Soc. 72, 3333 [1950].

¹⁷⁾ R. Pitzkow u. K. A. Müller, Liebigs Ann. Chem. 397, 167 [1955]; vgl. a. J. L. Benton u. M. M. Wirth, Nature [London] 171, 269 [1953]; J. P. Wibaut u. A. Strang, Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch. B 1953, 340.

phasen-Autoxydation von Isobutan in Gegenwart von Brom oder Bromwasserstoff erwähnt¹⁹).

Zur Darstellung der Paraffin-hydroperoxyde sind jedoch eine Reihe anderer Methoden bekannt, die der Vollständigkeit halber genannt seien: Die Perhydrolyse von Alkoholen²⁰), Dialkylsulfaten²¹) und Methansulfonaten²²) sowie die Autoxydation der einschlägigen metallierten Kohlenwasserstoffe¹³), wie z. B. Grignard-Verbindungen, worauf noch eingegangen wird.

4.) Aromatische Stamm-Kohlenwasserstoffe

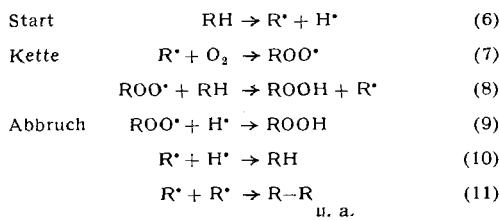
Dagegen konnten aus Aromaten, also Benzol und den kondensierten Systemen wie Naphthalin usw., einschlägige Hydroperoxyde noch nicht erhalten werden.

Auch die Verwendung metallierter Aromaten, wie z.B. Phenyl-magnesiumchlorid führte nicht zum Ziel²³). Selbst bei sehr tiefen Temperaturen (unterhalb -150°C) wurde lediglich u. a. Phenol erhalten²⁴). Die Reaktion wird wohl auch hier, ebenso wie bei der erwähnten Autoxydation metallierter aliphatischer Kohlenwasserstoffe, über Peroxy-Anionen verlaufen, die jedoch äußerst instabil sind und unter Bildung von Phenolat-Ion und atomarem Sauerstoff zerfallen. Zurückzuführen ist dies wahrscheinlich auf die Mesomerie der aromatischen Reste im allgemeinen. Bislang sind auch keine „Enol-hydroperoxyde“ bekannt geworden.

II. Reaktionsmechanismus und Katalyse der Autoxydation von Kohlenwasserstoffen mit reaktivem Wasserstoff

1.) Reaktionsmechanismus

Der Mechanismus der Autoxydation von Kohlenwasserstoffen mit reaktivem Wasserstoff wurde im einzelnen vor allem durch E. H. Farmer und Mitarbeiter aufgeklärt²⁵). Es handelt sich danach um eine Radikalkettenreaktion, die wie folgt formuliert wird (6)-(11):



Die Hydroperoxyde sind danach die Primäroxydationsprodukte der Kohlenwasserstoffe mit molekularem Sauerstoff, wie auch aus den Verbrennungswärmen in den einschlägigen Reihen des Tetralins und Methyl-tetralins hervorgeht²⁶) (s. Tabelle 3).

¹⁹) E. R. Bell, F. H. Dickey, J. H. Raleigh, F. F. Rust u. W. E. Vaughan, Ind. Engng. Chem. 41, 2597 [1949]; B. Barnett, E. R. Bell, F. H. Dickey, F. F. Rust u. W. E. Vaughan, Ind. Engng. Chem. 47, 2612 [1949]; Shell Development Co., AP. 2395523 v. 26. 2. 1946; AP. 2403771-72 v. 9. 7. 1946.

²⁰) N. A. Milas u. A. Harris, J. Amer. chem. Soc. 60, 2434 [1938]; N. A. Milas u. D. Surgenor, ebenda 68, 205, 643 [1946]; N. A. Milas u. L. H. Perry, ebenda 68, 1938 [1946]; R. Criegee u. H. Dietrich, Liebigs Ann. Chem. 560, 135 [1948].

²¹) A. v. Bayer u. V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 1510 [1894]; 34, 738 [1901]; A. Rieche u. F. Hitz, ebenda 62, 2458 [1929]; E. J. Harris, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 173, 132 [1939]; W. Eggersgütss, Monographie zu Angew. Chem. u. Chemie-Ing.-Techn. Nr. 61, Verlag Chemie 1951.

²²) H. R. Williams u. H. S. Mosher, J. Amer. chem. Soc. 76, 2984, 2987, 3495 [1954].

²³) Vgl. u. a. H. Gilman u. A. Wood, J. Amer. chem. Soc. 48, 806 [1926]; H. Wuyts, Bull. Soc. chim. Belgique 36, 222 [1927]; E. Müller u. T. Töpel, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 273 [1939]; M. S. Kharasch u. W. B. Reynolds, J. Amer. chem. Soc. 65, 501 [1943].

²⁴) H. Hock u. F. Ernst, noch unveröff. Versuche.

²⁵) E. H. Farmer, Trans. Faraday Soc. 38, 340 [1942]; 42, 228 [1946]; E. H. Farmer, G. F. Sundrilingam, A. Bloomfield u. D. A. Sutton, ebenda 38, 348 [1942].

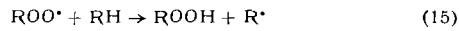
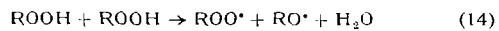
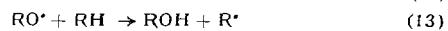
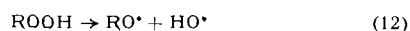
²⁶) H. Hock u. G. Knauel, Chem. Ber. 84, 1 [1951].

Verbindung	Verbrennungs-wärme (kcal/Mol)	Differenz gegen KW (kcal)	Unterschiede der Differenzen (kcal)
Tetralin	1334,1	0	-14,8
Tetralylhydroperoxyd ..	1319,3	- 14,8	-26,6
α -Tetralol	1292,7	- 41,4	-60,7
α -Tetralon	1232,0	- 102,1	
Methyl-tetralin	1496,6	0	
Methyl-tetralyl- hydroperoxyd	1475,2	- 21,4	-21,4
Methyltetralol	1454,4	- 42,2	-20,8

Tabelle 3
Verbrennungswärmen von Tetralin bzw. ac-1-Methyltetralin und ihren Oxydationsprodukten

2.) Autokatalyse

In diesem Zusammenhang muß weiterhin der autokatalytische Verlauf der Autoxydation betrachtet werden. Dabei erscheint der Mechanismus der Autokatalyse noch keineswegs geklärt. Während nämlich, auf Grund der bisherigen Arbeiten, die thermische Zersetzung von Hydroperoxyden als monomolekulare Reaktion anzusehen war²⁷), weisen neuere Untersuchungen von L. Bateman²⁸) sowie W. Kern²⁹) darauf hin, daß der Zerfall der Hydroperoxyde nach der zweiten Ordnung verläuft. Für den Verlauf der Autokatalyse ergeben sich daraus folgende zwei Formulierungen (12)-(13), (14)-(16).



3.) Katalyse

Die zusätzliche Beschleunigung der Autoxydation, die im allgemeinen ohnehin bei erhöhter Temperatur vorgenommen wird, beansprucht nicht nur wissenschaftliches, sondern auch technisches Interesse. Da der Primärschritt der Reaktion darin besteht, daß ein Wasserstoff-Atom abdissoziert (6), kommen allgemein Maßnahmen in Betracht, die die Häufigkeit dieses Primärschrittes erhöhen. Bekannt sind als solche: Belichtung, insbes. mit UV-Licht sowie der Zusatz von radikal-erzeugenden oder Schwermetall-Verbindungen.

Zum Einfluß der Belichtung haben wir im Laufe unserer Untersuchungen recht umfangreiche Erfahrungen gesammelt. Danach läßt sich zwar die Reaktion durch Belichtung im allgemeinen beschleunigen³⁰), aber gleichzeitig wird auch in vielen Fällen die Zersetzung des primär gebildeten Hydroperoxyds gefördert³¹).

Der Start der Reaktionskette kann weiterhin auch durch Verbindungen ausgelöst werden, die ihrerseits selbst leicht in Radikale zerfallen. Hier bieten sich die organischen Peroxyde selbst an, deren Verwendung als Kettenstarter bei Polymerisationsreaktionen hinlänglich bekannt ist, ferner aliphatische Azokörper sowie Verbindungen wie N-Bromsuccinimid, Brommalonester und Benzylbromid.

²⁷) Vgl. u. a. A. Robertson u. W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] 1948, 1578; A. Farkas u. E. Passaglia, J. Amer. chem. Soc. 72, 3333 [1950]; O. Stannet u. R. B. Mesrobian, ebenda 72, 4125 [1950]; M. S. Kharasch, A. Fono u. W. Nudenberg, J. org. Chem. 16, 113 [1951].

²⁸) L. Bateman, H. Hughes u. A. E. Morris, Disc. Faraday Soc. 14, 190 [1953].

²⁹) W. Kern u. H. Willersinn, Makromolekulare Chem. 15, 1 [1955]; diese Ztschr. 67, 573 [1955].

³⁰) Vgl. u. a. H. Hock u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1562 [1939]; 75, 1051 [1942]; 76, 169 [1943].

³¹) Vgl. insbes. H. Hock u. S. Lang, ebenda 75, 300 [1942]; 76, 1130 [1943].

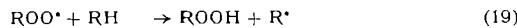
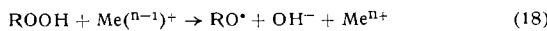
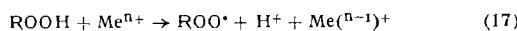
Der Zusatz des resultierenden Hydroperoxyds liegt auf der Hand, da die Reaktion, wie eben ausgeführt, autokatalytisch verläuft. So hatten wir auch bereits 1938 zeigen können, daß bei einem solchen Zusatz die Autoxydation wesentlich schneller, vor allem ohne Induktionsperiode, verläuft³²⁾. Um so überraschender ist es daher, daß trotz dieser Vorveröffentlichung ein derartiger Zusatz, beispielsweise bei der Autoxydation von Cumol, noch geschützt wurde.

Dagegen ist der Zusatz fremder Peroxyde häufig problematisch. So kann z. B. Dibenzoylperoxyd zur Beschleunigung der Autoxydation von Dekalin verwendet werden³³⁾. Andererseits wird jedoch bei der Autoxydation von Cumol primär gebildetes Cumyl-hydroperoxyd durch Dibenzoylperoxyd zu Phenol und Aceton zersetzt, wodurch die Reaktion zum Stillstand kommt⁹⁾.

Als Azoverbindungen erscheinen α -Azo-isobutyronitril und 1-Azo-1,1'-dicyano-cyclohexan für wissenschaftliche Untersuchungen sehr geeignet, da sie in streng definierter Weise (nach erster Ordnung) zerfallen³⁴⁾ und keine Folgereaktionen auslösen.

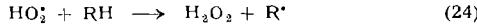
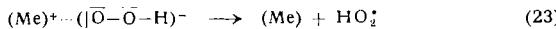
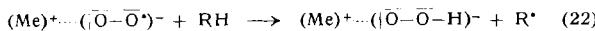
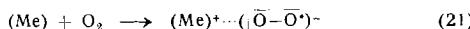
Die erwähnten Halogen-Verbindungen wurden von A. Robertson und W. A. Waters³⁵⁾ bei der Autoxydation von Tetralin verwendet. Bei der Autoxydation von Cumol wird jedoch wiederum das resultierende Hydroperoxyd in Phenol und Aceton gespalten⁹⁾.

Der katalytische Effekt von Schwermetall-Verbindungen bei Autoxydationsvorgängen ist hinlänglich bekannt. Dabei spielen diese die Rolle von Sekundärkatalysatoren, deren beschleunigende Wirkung darauf beruht, daß sie den Radikalzerfall der sog. Initialkatalysatoren, d. h. letztlich der entstehenden Hydroperoxyde selbst, aktivieren³⁶⁾ (17)-(20):



Es liegt daher auf der Hand, daß ein derartiger Zusatz die Hydroperoxyd-Zersetzung sehr stark begünstigen muß, was wir auch kürzlich, z. B. bei der Autoxydation von Cumol, für zahlreiche Schwermetall-Verbindungen bestätigen konnten⁹⁾.

Grundsätzlich andersartig hinsichtlich des Mechanismus ist die Katalyse der Autoxydation an metallischem Kupfer (und wohl auch an sonstigen metallischen Oberflächen) aufzufassen. Nach eingehenden Untersuchungen von J. P. Fortuin³⁷⁾ bei der Autoxydation von Cumol ist hier die Bildung eines instabilen Metall-Sauerstoff-Komplexes durch Chemisorption anzunehmen und das Geschehen selbst wie folgt zu formulieren (21)-(24):



³²⁾ H. Hock u. K. Gänicke, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1430 [1938].

³³⁾ A. C. Cope u. G. Holzman, J. Amer. chem. Soc. 72, 3062 [1950].

³⁴⁾ F. M. Lewis u. M. S. Matheson, ebenda 71, 747 [1949]; C. G. Overberger, M. T. Shaughnessy u. H. Shalit, ebenda 71, 2661 [1949]; L. M. Arnett, ebenda 74, 2027 [1952]; K. Ziegler, W. Deparade u. W. Meye, Liebigs Ann. Chem. 567, 141 [1950]; J. W. Breitenbach, Makromolekulare Chem. 8, 147 [1952].

³⁵⁾ A. Robertson u. W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] 1947, 492.

³⁶⁾ W. Franke, Liebigs Ann. Chem. 498, 129 [1932]; A. Robertson u. W. A. Waters, Trans. Faraday Soc. 42, 201 [1946]; J. chem. Soc. [London] 1948, 1578.

³⁷⁾ J. P. Fortuin, Dissert. T. H. Delft 1952.

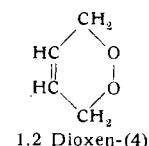
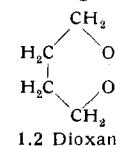
³⁸⁾ G. Wittig, diese Ztschr. 60, 169 [1948].

³⁹⁾ P. H. George u. A. Robertson, Trans. Faraday Soc. 42, 217 [1946]; P. H. George, E. K. Rideal u. A. Robertson, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 185, 288 [1946].

Es entspricht dies also in gewisser Hinsicht den Anschauungen von G. Wittig³⁸⁾ sowie P. H. George und A. Robertson³⁹⁾, die allerdings auch im Falle der Schwermetall-Verbindungen eine Aktivierung des Sauerstoffs unter intermediärer Bildung von kettenstartenden Metall-peroxyd-Radikalen annahmen.

III. Verhalten von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungssystemen

In anderer Weise reagieren bei der Autoxydation Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungssystemen. Hier werden im wesentlichen polymere Peroxyde erhalten, daneben aber auch monomere Ringperoxyde, die sich von dem bislang unbekannten Dihydroperfuran oder 1,2-Dioxen-(4) ableiten. Der gesättigte Grundkörper dieser Reihe, das 1,2-Dioxan, wurde übrigens jüngst von R. Criegee⁴⁰⁾ durch Perhydrolyse von Butandiol-(1,4)-bis-methansulfonat dargestellt.



Auf die Konstitution der polymeren Peroxyde wird im Zusammenhang mit dem Reaktionsmechanismus eingegangen.

Als wir mit der Bearbeitung dieses Gebietes begannen, lagen außer einigen Steroid-peroxyden⁴¹⁾, dem reichhaltigen Material der von Ch. Dufraisse⁴²⁾ bearbeiteten sog. Photoperoxyde der Acene und den ersten Publikationen von G. O. Schenck⁴³⁾ bezüglich der photosensibilisierten Autoxydation kaum einwandfreie Ergebnisse vor.

Zweckmäßig unterteilt man die einschlägigen Kohlenwasserstoffe im Hinblick auf die jeweilige Natur der Doppelbindungen, die entweder beide olefinisch oder beide aromatisch oder gemischt olefinisch-aromatisch sein können.

1.) Doppelbindungen, beide olefinisch

Der Typ eines Ringperoxyds, dem ein rein olefinisches 1,3-Dien zugrunde liegt, ist das Ascaridol, das schon 1912 von O. Wallach⁴⁴⁾ konstitutionell aufgeklärt und schließlich von G. O. Schenck⁴⁵⁾ synthetisiert wurde. Aus dieser Klasse haben wir beispielsweise Cyclohexadien eingehend auf sein Verhalten bei der Autoxydation untersucht⁴⁶⁾. Hierbei konnten wir auch, allerdings nur in sehr geringen Mengen, das einschlägige monomere Peroxyd völlig rein isolieren. Der Anteil der Polymerprodukte geht nun erheblich zurück, wenn sich die beiden olefinischen Doppelbindungen nicht in einem, sondern in zwei Ringen befinden, wie z. B. beim Dicyclohexenyl⁴⁷⁾.

Nebenbei können solche Doppelbindungssysteme zuweilen in der Allyl-Stellung gleichzeitig Hydroperoxyde bilden⁴⁷⁾.

2.) Doppelbindungen, beide aromatisch

Die Ring- oder Endoperoxyde des zweiten Typs, in dem beide Doppelbindungen einem aromatischen System ange-

⁴⁰⁾ R. Criegee u. G. Müller, Chem. Ber. 89, 238 [1956].

⁴¹⁾ Vgl. u. a. A. Windaus u. J. Brunk, Liebigs Ann. Chem. 460, 225 [1928]; E. L. Skan u. W. Bergmann, J. org. Chemistry 3, 166 [1938].

⁴²⁾ Vgl. u. a. Ch. Dufraisse u. Mitarb., C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 207, 428 [1935]; 208, 1822 [1939]; 211, 790 [1940]; 212, 270, 906 [1941]; Bull. soc. chim. France (5) 6, 1649 [1939].

⁴³⁾ Vgl. u. a. G. O. Schenck, Naturwissenschaften 31, 387 [1943]; Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 661 [1944]; diese Ztschr. 57, 101 [1944]; G. O. Schenck u. K. Ziegler, Naturwissenschaften 32, 157 [1944].

⁴⁴⁾ O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 392, 67 [1912].

⁴⁵⁾ G. O. Schenck u. K. Ziegler, Naturwissenschaften 32, 157 [1944].

⁴⁶⁾ H. Hock u. F. Depke, Chem. Ber. 84, 349 [1951].

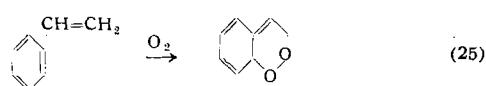
⁴⁷⁾ H. Hock u. M. Siebert, Chem. Ber. 87, 554 [1954].

hören, sind allgemein die Photooxyde des Anthracens und seiner Homologen, die sehr eingehend von Ch. Dufraisse⁴²⁾ untersucht worden sind. Die Sauerstoff-Aufnahme dieser Kohlenwasserstoffe ist, jedenfalls bei den höheren Homologen des Anthracens, wie Rubren, reversibel.

Wie angedeutet, reagieren so nur kondensierte aromatische Systeme, nicht jedoch Kohlenwasserstoffe vom Typ des Diphenyls, bei dem wir keine Neigung zur Sauerstoff-Aufnahme fanden^{43).}

3.) Doppelbindungen, gemischt olefinisch-aromatisch

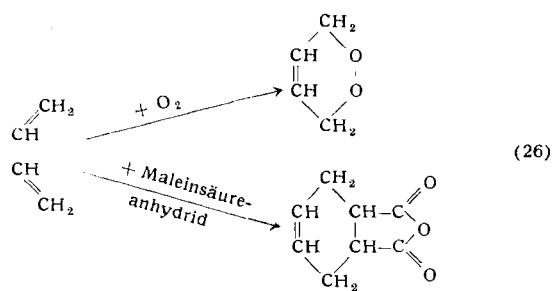
Der dritte Typ, die gemischt olefinisch-aromatischen Systeme, deren einfachster Vertreter das Styrol ist, wurde im wesentlichen erst durch unsere Arbeiten erschlossen^{44).} Hierher gehören z. B. 1,2-Dialin, Inden, α -Methylstyrol, β -Isopropylstyrol, 1-Phenyl-cyclohexen usw. Wir konnten in allen diesen Fällen die einschlägigen Endoperoxyde isolieren. Diese leiten sich von einem, bislang unbekannten Isobenzodioxen⁵⁰⁾ ab, und ihre Bildung läßt sich allgemein wie folgt formulieren:



Es liegt auf der Hand, daß diese Peroxyde zufolge ihrer Rearomatisierungstendenz recht instabil sind und mannigfaltige Folgereaktionen eingehen.

IV. Reaktionsmechanismus bei Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungssystemen

Aus der Bruttogleichung der Bildung monomerer Peroxyde ergibt sich eine eindeutige Analogie zur Dien-Synthese im engeren Sinne:



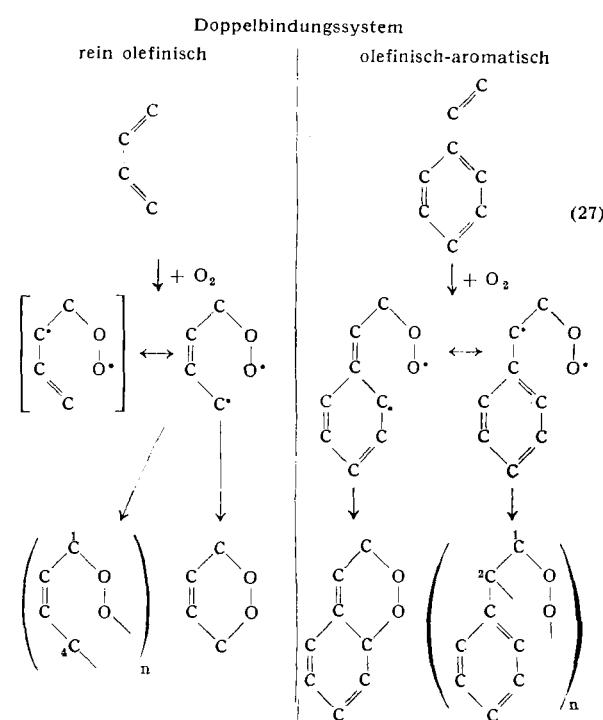
Der Mechanismus ist selbstverständlich nicht so einfach aufzufassen, wie bereits die Bildung erheblicher Mengen polymerer Peroxyde zeigt.

Als Primärschritt der Reaktion (Formel 27) ist die Anlagerung des Sauerstoffs an das eine Ende des konjugierten Systems, im Falle der gemischt olefinisch-aromatischen Systeme an die olefinische Doppelbindung, anzunehmen unter Bildung eines mesomeren Biradikals. Dieses Biradikal kann einmal unter Ringschluß in das Endoperoxyd übergehen, wobei sich aus sterischen Gründen ausschließlich der heterocyclische 6-Ring bildet. Zum anderen kann jedoch auch eine Polymerisation ausgelöst werden. Dabei werden im Falle der rein olefinischen Systeme die Kohlenwasserstoff-Reste durch Peroxyd-Brücken über die Kohlenstoff-Atome 1 und 4 verknüpft, im Fall der gemischt olefinisch-aromatischen Systeme über die Kohlenstoff-Atome 1 und 2.

⁴⁸⁾ F. Depke, Dissert. B.A. Clausthal 1951.

⁴⁹⁾ H. Hock u. Mitarb., Chem. Ber. 83, 317 [1950]; 84, 122 [1951]; 87, 554, 556 [1954].

⁵⁰⁾ Bei der Autoxidation des Styrols selbst werden jedoch nur Polymer- sowie Folgeprodukte erhalten. Vgl. C. E. Barnes, J. Amer. chem. Soc. 72, 210 [1950].



V. Autoxidation metallierter Kohlenwasserstoffe

Ergänzend soll noch auf eine weitere autoxydative Methode zur Darstellung organischer Hydroperoxyde eingegangen werden, wobei allerdings nicht Kohlenwasserstoffe selbst, sondern metallierte Kohlenwasserstoffe verwendet wurden.

Zwar hat man bei der Einwirkung von Sauerstoff, z. B. auf Grignard-Verbindungen, die Bildung von Peroxyden als Primärprodukte bereits seit längerem vermutet⁵¹⁾. Doch wurde erst von uns sowie C. Walling¹⁸⁾, unabhängig voneinander, in den letzten Jahren die Reaktion zu einer präparativen Methode der Darstellung organischer Hydroperoxyde ausgearbeitet. Man autoxydiert dabei Magnesium-, Zink- oder Lithium-organische Verbindungen bei Temperaturen unterhalb -60°C und erhält nach Hydrolyse in guten Ausbeuten die einschlägigen Hydroperoxyde.

Die Methode eignet sich besonders zur Darstellung von Hydroperoxyden, die auf dem üblichen Wege, d. h. durch Autoxidation der Kohlenwasserstoffe, nicht erhältlich sind. So konnten wir aus Indenyl-lithium das Hydroperoxyd des Indens darstellen²⁴⁾, das bekanntlich bei der Autoxidation des Indens selbst nicht erhalten wird. Daraus gelangt man in einer Ausbeute von etwa 60% zu dem, sonst nur schwer zugänglichen Indenon⁵²⁾.

Dagegen werden bei der Reaktion der Alkali-Addukte beispielsweise von Naphthalin, Anthracen und 9,10-Dimethylantracen mit Sauerstoff, selbst bei etwa -70°C , die zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Wasserstoffperoxyd zurückhalten^{24, 53)}.

B. Eigenschaften der Peroxyde

I. Thermisches Verhalten

Die Peroxyde zersetzen sich, manchmal explosionsartig, bei erhöhter, oft schon bei Zimmertemperatur, zu Alkoholen, Ketonen, Carbonsäuren usw. Dabei ist, wie bereits erwähnt, im Falle der Hydroperoxyde noch nicht geklärt, ob

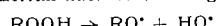
⁵¹⁾ R. Demuth u. V. Meyer, Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 394 [1890]; C. W. Porter u. C. Steel, J. Amer. chem. Soc. 42, 2650 [1920]; H. Wuyts, Bull. soc. chim. Belgique 36, 222 [1927].

⁵²⁾ R. Störmer u. E. Asbrand, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2798 [1931].

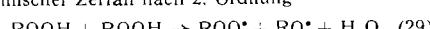
⁵³⁾ Vgl. das analoge Verhalten der Na-Addukte von 1,4-Diphenylbutadien und 1,1,4,4-Tetraphenyl-butadien: W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 98 [1928].

die Primärreaktion in einer monomolekularen Spaltung der O–O-Bindung (28) oder in einer bimolekularen Reaktion (29) besteht. Beim Arbeiten in Lösung, vor allem der des Ausgangskohlenwasserstoffs, sind als Nebenreaktionen häufig die Bildung von Alkoholen (30) und Epoxyden (31) zu beobachten.

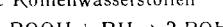
Thermischer Zerfall nach 1. Ordnung



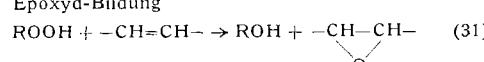
Thermischer Zerfall nach 2. Ordnung



Reaktion mit Kohlenwasserstoffen

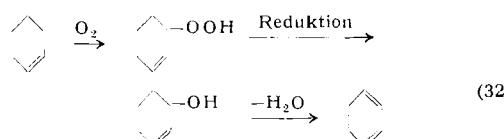


Epoxyd-Bildung



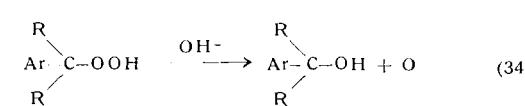
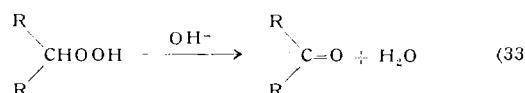
II. Reduktion

Durch Reduktion werden aus Hydroperoxyden die entsprechenden Alkohole erhalten, aus Ring- oder Polymerperoxyden die Diole. Die Alkohole können ihrerseits leicht in ungesättigte Kohlenwasserstoffe, d. h. gegebenenfalls in Diene übergeführt werden, also z. B. Überführung von Cyclohexen in Cyclohexadien-(1,3) (32).



III. Verhalten gegen Alkali

Sehr verschieden verhalten sich die Hydroperoxyde gegenüber Alkalien. Während insbes. die tertiären recht stabile Natrium-Salze bilden⁵⁴⁾, werden die sekundären und primären Hydroperoxyde z.T. bereits bei Zimmertemperatur in die einschlägigen Aldehyde und Ketone übergeführt (33), besonders jedoch bei erhöhter Temperatur⁵⁵⁾. Demgegenüber entstehen aus den tertiären, aromatisch substituierten Hydroperoxyden in alkalischen Medium und bei erhöhter Temperatur unter Sauerstoff-Abspaltung die Alkohole⁹⁾ (34). Dies entspricht weitgehend der erwähnten Bildung von Phenol bei der Autoxydation metallierter Aromaten.



IV. Säurespaltung der Hydroperoxyde

Durch Säuren werden bekanntlich tertiäre, aromatisch substituierte Hydroperoxyde in eine phenolische und eine ketonische Komponente gespalten, so z. B. Cumyl-hydroperoxyd in Phenol und Aceton⁴⁾, wobei sich die Wärmestönung der Reaktion aus den entsprechenden Verbrennungswärmen mit 68 kcal/Mol errechnet.

M. S. Kharasch⁵⁶⁾ konnte den Mechanismus der Reaktion im einzelnen klären. Es handelt sich danach um eine ionische Kettenreaktion (35), die nicht nur durch Protonen

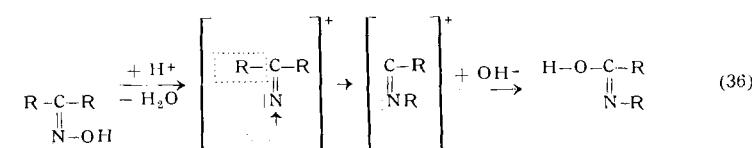
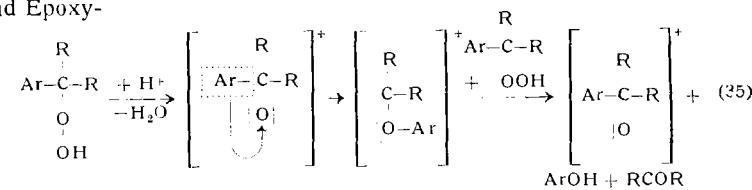
⁵⁴⁾ Vgl. u. a. R. Criegee in Houben-Weyl: Methoden d. org. Chem. 8, 111, Stuttgart 1952, S. 49.

⁵⁵⁾ Vgl. u. a. H. Hock u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 61 [1933]; 75, 1051 [1942]; 76, 169 [1943]; J. H. Helberger, A. v. Rebay u. H. Fettback, ebenda 72, 1643 [1939].

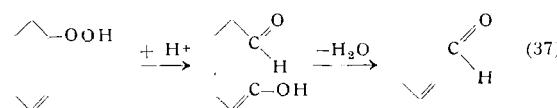
⁵⁶⁾ M. S. Kharasch, A. Fono u. W. Nudenberg, J. org. Chem. 15, 748 [1950].

katalysiert wird, sondern allgemein durch elektrophile Verbindungen, wie z. B. Borfluorid oder Aluminiumchlorid.

Die Analogie zur Beckmannschen Umlagerung der Oxime (36) und der Pinakolin-Umlagerung ist offenbar:



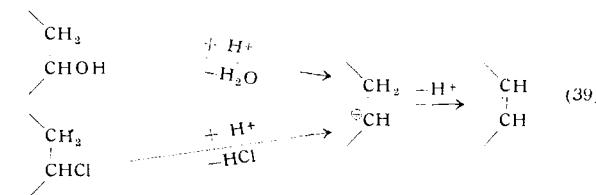
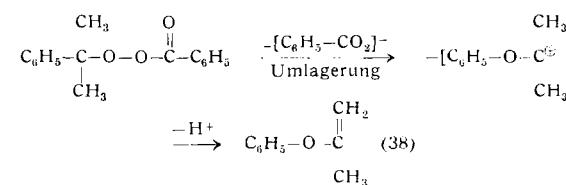
Die Reaktion ist jedoch keineswegs auf aromatisch substituierte, tertiäre Hydroperoxyde vom Typ des Cumyl-hydroperoxyds (wie p-Cumyl-hydroperoxyd und dergl.) beschränkt. Auch entsprechende sekundäre und primäre Hydroperoxyde, wie Diphenyl-methyl-hydroperoxyd oder p-Xylyl-hydroperoxyd, reagieren, wenn auch weniger leicht, ebenso^{4, 57)}. Und schließlich fanden wir bereits vor dem, daß Cyclohexenyl-hydroperoxyd unter entsprechenden Bedingungen zum Teil in Cyclopenten-aldehyd übergeht³²⁾, was nur durch ein analoges Geschehen gedeutet werden kann⁵⁷⁾ (37):



V. Spaltung der Hydroperoxyd-ester

Gleichartig verhalten sich weiterhin Ester der Hydroperoxyde. So wird beispielsweise nach H. Wieland⁵⁸⁾ beim Versuch der Benzoylierung von Triphenyl-methyl-hydroperoxyd das Benzoat des Benzophenon-phenyl-halbacetals erhalten, und auch die Ester des Dekaryl-, Hydrindyl- und Cumyl-hydroperoxyds, lagern sich in gleicher Weise um, wie von R. Criegee⁵⁹⁾ und von uns⁶⁰⁾ gezeigt wurde.

Allerdings wird im Falle des Cumyl-hydroperoxyds nur zum geringen Teil das Benzoat des Aceton-phenyl-halbacetals erhalten. Als Hauptprodukte fallen Isopropenyl-phenyl-äther und Benzoesäure an (38), entsprechend der Abspaltung von Wasser aus Alkoholen oder Halogenwasserstoff aus Alkylchloriden (39):



⁵⁷⁾ M. S. Kharasch, A. Fono u. W. Nudenberg, ebenda 16, 150 [1951].

⁵⁸⁾ H. Wieland u. J. Maier, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1205 [1931].

⁵⁹⁾ R. Criegee, ebenda 77, 722 [1944]; Liebigs Ann. Chem. 560, 127 [1947]; R. Criegee u. H. Zögl, Chem. Ber. 84, 215 [1951].

⁶⁰⁾ H. Hock u. H. Kropf, ebenda 88, 1544 [1955].

VI. Methylierung von Hydroperoxyden

Zur Methylierung von Hydroperoxyden mit Diazomethan muß ein unpolares Lösungsmittel verwendet werden, worüber wir kürzlich berichtet haben⁶⁰⁾. Alkyliert man mit Dialkylsulfaten, so ist im Falle der primären und sekundären Hydroperoxyde ein p_H von höchstens 8–9 einzuhalten⁶¹⁾.

C. Die Cumol-Phenol-Synthese

Schon seit längerem übersteigt der Phenol-Verbrauch die als Nebenprodukten-Phenol aus dem Steinkohlenteer (daneben auch Braunkohlenteer) sowie den phenol-haltigen Teerabwässern gewonnenen Mengen. Derzeit ist aber Phenol zu einem immer begehrteren Rohstoff der chemischen Industrie geworden, so zur Erzeugung von Kunstarzen auf Phenol-Formaldehyd-Basis, ferner als wichtiger Ausgangsstoff für Polyamide (Nylon, Perlon), da es sowohl über Cyclohexanol und Cyclohexanon leicht in Adipinsäure (und über das Adipinsäure-amid in Hexamethylen-diamin) als auch über Cyclohexanon-oxim in ϵ -Caprolactam übergeführt werden kann.

Für die synthetische Erzeugung von Phenol waren bis vor kurzem drei Verfahren bekannt, und zwar das Sulfurierungs-, Chlorierungs- und Raschig-Verfahren. Dabei arbeitet das Sulfurierungsverfahren nicht kontinuierlich, außerdem fallen erhebliche Mengen an Nebenprodukten an. Beim Chlorierungsverfahren wird relativ teures Chlor benötigt. Das hierbei gewonnene Phenol kann nicht für pharmazeutische Zwecke verwendet werden, wohl infolge eines, wenn auch geringen Gehaltes an Diphenyläther. Beim Raschig-Verfahren ist der Energiebedarf sehr hoch, weiterhin ergeben sich durch das Arbeiten mit feuchtem Chlorwasserstoff erhebliche Korrosionsprobleme. Nach diesem Verfahren arbeitete seinerzeit in Deutschland (wohl in Schlesien) nur eine Anlage, die jedoch nicht recht befriedigte.

Gegenüber diesen Methoden hat sich die Cumol-Phenol-Synthese in jeder Hinsicht zumindest als konkurrenzfähig erwiesen, vor allem durch relativ niedere Rohstoffkosten und geringen Energiebedarf. Das anfallende Phenol ist außerordentlich rein und kann u. a. auch direkt für die Hydrierung zu Cyclohexanol verwendet werden. Das Verfahren arbeitet in seinen wesentlichen Abschnitten kontinuierlich.

⁶⁰⁾ H. Hock u. S. Lang, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 300 [1942].

I. Herstellung des Cumols

Die Herstellung des Cumols erfolgt in bekannter Weise aus Benzol und Propylen, zumeist aus Crackgasen, die letzteres beispielsweise in einer Konzentration von 18–20 Vol.-%, entspr. 320–350 g/Nm³ enthalten. Zur Alkylierung wird die abgetrennte Propylen-Propan-Fraktion, mit etwa 60 Vol.-% Propylen und 40 Vol.-% Propan, verwendet.

Bei den während des letzten Krieges in den USA entwickelten Verfahren wird die Alkylierung in Gegenwart von Schwefel- bzw. Phosphorsäure, in Deutschland (unter Verwendung vorhandener, umgestellter Styrol-Kapazitäten) mit Aluminiumchlorid als Katalysator vorgenommen. Verwendet wird Benzol in Nitrierungs-Qualität und entschwefeltes Propylen-Propan-Gemisch, da das Cumol zur Autoxydation weitgehend frei von den Hemmstoffen Thiophen und Isopropylthiophen sein muß. Um maximale Ausbeuten zu erzielen, wird das Benzol in großem Überschuß angewendet und so die Bildung von Diisopropylbenzol und Propylen-Polymeren verhindert. Der Reinheitsgrad des so erhaltenen Cumols beträgt etwa 99,9%⁶²⁾.

II. Cumol-Autoxydation

Die Autoxydation des Cumols geschieht in Überlaufürmen oder Rührgefäßen aus Spezialstählen, in die von unten Luft oder Sauerstoff eingeblasen wird. Dabei ist auf eine gute Durchmischung, d. h. Rührung zu achten. Die erforderliche Temperatur wird automatisch geregelt. Da die Bildung von je 1 kg 25 pröz. Peroxyd-Lösung immerhin etwa 37 kcal entwickelt, muß nach Anlaufen der Reaktion unter Umständen gekühlt werden.

Im wesentlichen wurden folgende Arbeitsweisen bekannt.

Beim Emulsionsverfahren soll die Autoxydation bei etwa 90 °C in einer wäßrig-alkalischen Emulsion (Ätznatron, Soda; Emulgator meist Natriumstearat) von Cumol bei einem p_H von 8,5–10,5 vorgenommen werden; bei höheren p_H -Werten werden durch Zersetzung die Ausbeuten an Hydroperoxyd verschlechtert, während im neutralen bis sauren Bereich die Autoxydation unzulässig langsam vor sich gehen soll. Als wesentlich wird auch das Verhältnis von wäßriger Phase zu Kohlenwasserstoff bezeichnet, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Verdünnung des Cumols zunehmen, gleichzeitig aber der

⁶²⁾ Vgl. u. a. R. H. Hall, World Petroleum 1955, 88.

⁶³⁾ Aus Oil Gas J. 1953, 136.

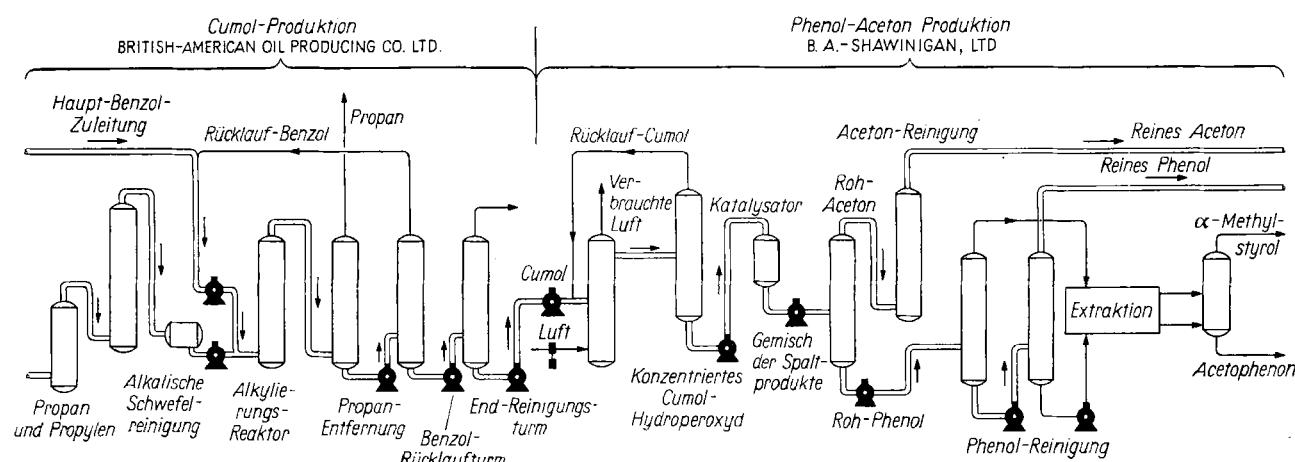


Bild 1
Fließschema der B. A. Shawinigan Ltd., Montreal⁶³⁾

Raum-Zeit-Umsatz im Reaktor möglichst groß sein soll. Das für die Raum-Zeit-Ausbeute optimale Verhältnis der beiden Phasen wird mit etwa 3:1 angegeben. Die Arbeitsweise wurde von der Distillers Co. Ltd., Edinburgh, zusammen mit der Hercules Powder Co., Wilmington, entwickelt⁶⁴⁾.

Ebenfalls von diesen Firmen stammt eine variierte Arbeitsweise, bei der Cumol in praktisch homogener Phase bei etwa 100–130 °C autoxydiert wird⁶⁵⁾, wobei eine nur geringe Menge Soda-Lösung zugesetzt werden kann, um durch den Wasserdampf die Explosionsgefahr zu vermindern und eine alkalische Reaktion zu erreichen⁶⁶⁾.

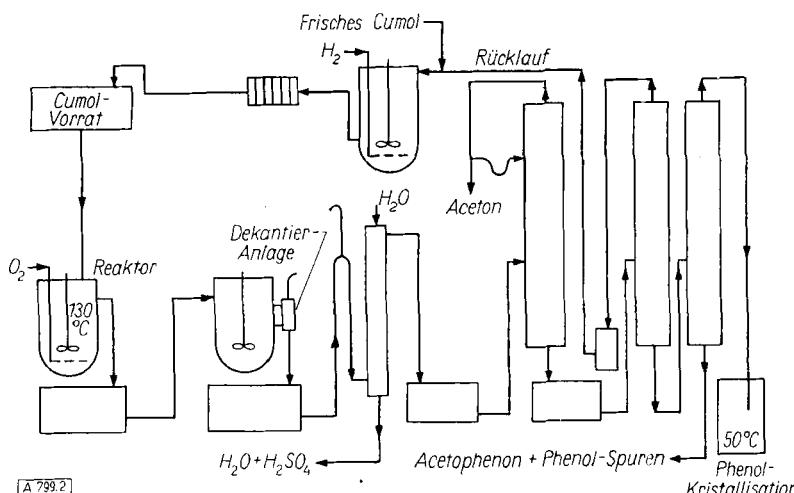


Bild 2
Fließschema der Hercules Powder Co., Wilmington⁶⁷⁾

Bei den genannten Arbeitsweisen autoxydiert man häufig in mehreren Temperaturstufen, beispielsweise in der ersten bei 120 °C auf etwa 10% Hydroperoxyd, in der zweiten bei 117 °C auf etwa 15%, in der dritten bei 115 °C auf etwa 20% und in der vierten bei 110 °C auf etwa 27%. So wird die Bildung von Folgeprodukten (Dimethyl-phenylcarbinol und Acetophenon) vermieden, die mit steigender Peroxyd-Konzentration zunimmt, was durch entsprechendes Herabsetzen der Temperatur ausgeglichen werden kann. Ferner arbeitet man zumeist bei erhöhten Drucken (etwa 4–6 atü). Nähere Angaben über die Druckabhängigkeit der Reaktion sind bislang nicht bekannt geworden⁶⁸⁾.

Nach der Oxydation wird die gegebenenfalls vorhandene wässrige Phase abgetrennt und sodann bei einigen Anlagen die Hydroperoxyd-Lösung vor der Spaltung durch Destillation im Vakuum aufkonzentriert, z. B. auf 75%.

Eine dritte Arbeitsweise beruht auf den erwähnten Untersuchungen von J. P. Fortuin³⁷⁾ in Zusammenarbeit mit der N. V. De Bataafsche Petroleum Mij. Danach soll Cumol allein bei etwa 130 °C in Kupfertürmen mit Sauerstoff autoxydiert werden. Die Türme sind mit Kupferringen gefüllt, die vorher mit Salpetersäure angeätzt wurden. Doch sollen bei dieser Arbeitsweise häufig Störungen auftreten, was wohl auf die sehr diffizile Vorbehandlung des Kupfers zurückzuführen ist. Man soll auf Hydroperoxyd-Gehalte von etwa 30% arbeiten. Über Betriebsanlagen ist nichts bekannt geworden.

⁶⁴⁾ G. P. Armstrong, R. H. Hall u. D. C. Quin, Nature [London] 164, 834 [1949]; J. chem. Soc. [London] 1950, 666; vgl. Distillers Co., Ltd. EP. 610293, 630286, DBP. 924449, 926426.

⁶⁵⁾ Hercules Powder Co., EP. 676770.

⁶⁶⁾ Distillers Co., Ltd., EP. 653761, DBP. 819092.

⁶⁷⁾ Entnommen: J. A. O'Conner, Chem. Engng. News 1951, 215.

⁶⁸⁾ Dagegen ist die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei unteratmosphärischen Drücken bekannt: H. W. Melville u. S. Richards, J. chem. Soc. [London] 1954, 944.

Offenbar aus den vordem erwähnten Gründen haben Schwermetall-Verbindungen als Katalysatoren keine technische Verwendung gefunden, obwohl in einigen Patenten z. B. die Anwendung von Blei- und Cer-Verbindungen beschrieben wird⁶⁹⁾. Nach unseren Feststellungen liefert Bleidioxyd bei End-Hydroperoxyd-Gehalten von etwa 15% jedoch nur Ausbeuten von rd. 75%⁹). Auch Cernaphthenat verhält sich nicht wesentlich besser.

III. Spaltung

Zur Spaltung des Cumyl-hydroperoxyds in Phenol und Aceton sind, wie bereits erwähnt, allgemein elektrophile Reagentien geeignet. Technisch wird lediglich Schwefelsäure verwendet. Über die an sich mögliche Verwendung von Ionen austauschern ist uns nichts bekannt geworden.

Infolge der großen Wärmetönung der Spaltung (450 kcal/kg Hydroperoxyd) ist für gute Wärmeabfuhr zu sorgen. Man verwendet als Kühl-Ballast die Schwefelsäure selbst oder Aceton oder Cumol. Bei Schwefelsäure als Ballast wird zweckmäßig in einer Kreisel-Mischpumpe bei rd. 30 °C gespalten, das Verhältnis von Hydroperoxyd-Lösung zu Säure beträgt etwa 1:15–20⁷⁰⁾. Bei Verwendung von Aceton wird diesem etwa 0,1–2% konz. Schwefelsäure zugesetzt, das Verhältnis von Hydroperoxyd-Lösung zu Aceton beträgt etwa 6:4. Die Wärmeabführung erfolgt hier durch das refluxende Aceton⁷¹⁾.

Übrigens soll auch ein Teil des bei der Autoxydation entstehenden Dimethyl-phenyl-carbinols durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd in Phenol und Aceton übergeführt werden können⁷²⁾. Die Arbeitsweise erscheint jedoch auf Grund der hohen Kosten technisch uninteressant.

IV. Aufarbeitung

Wird Schwefelsäure als Ballast verwendet, so wird diese nach dem Abtrennen in die Spaltung zurückgeführt, bei Verwendung von Aceton wird die Säure durch Waschen mit Soda-Lösung entfernt. Das Gemisch aus Aceton, Phenol, Nebenprodukten und gegebenenfalls Cumol wird durch

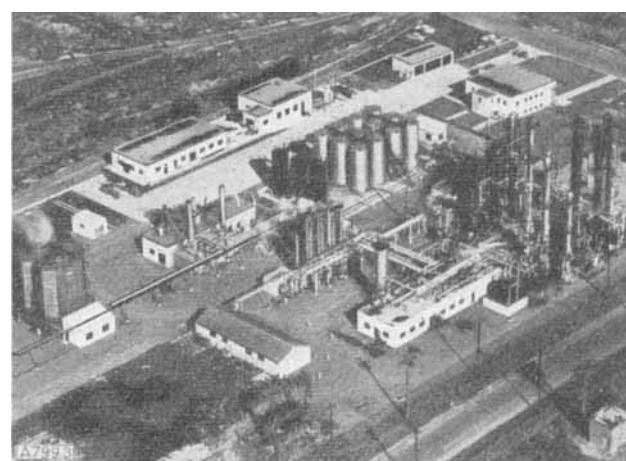


Bild 3. B. A. Shawinigan Ltd., Montreal

⁶⁹⁾ Farbenfabriken Bayer DBP. 889443; DBP.-Anm. B 2387 v. 3. 3. 1950; DBP.-Anm. F 2433 IVc/12o.

⁷⁰⁾ Bergwerksgesellschaft Hibernia, EP. 754862.

⁷¹⁾ Vgl. u. a. Distillers Co., Ltd., DBP. 861251; Hercules Powder Co., Belg. P. 500289.

⁷²⁾ Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, DBP.-Anm. 12q, 14/02. S 33501.

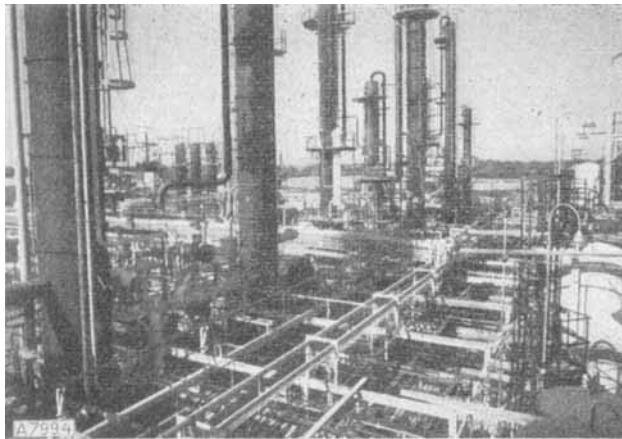


Bild 4. Hercules Powder Co., Wilmington

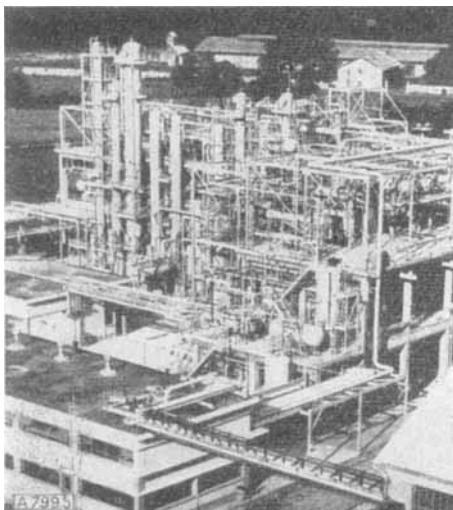


Bild 5
Progil-Electrochimie, Pont-de-Claix

Destillation getrennt. Dabei hat sich für die Abtrennung des Cumols eine Wasserdampfdestillation aus alkalischer Lösung besonders bewährt. Das nebenbei enthaltene α -Methylstyrol wird zu Cumol hydriert und dieses im Kreislauf zurückgeführt. In einigen Anlagen wird auch das, besonders in den USA für Polymerisationen verwendete, α -Methylstyrol abgetrennt.

Die Ausbeuten des Verfahrens an Phenol dürften derzeit schätzungsweise 85–90 %, bezogen auf eingesetztes Cumol, betragen.

V. Wirtschaftliches

Die Wirtschaftlichkeit der Cumol-Phenol-Synthese geht u. a. daraus hervor, daß die neuerlich errichteten Anlagen im allgemeinen nach diesem und daneben nur noch nach dem Sulfurierungsverfahren arbeiten⁷³⁾. Eine Zusammen-

stellung der derzeitigen Anlagen zeigt Tabelle 4. Daneben sind noch eine Reihe weiterer Anlagen im Bau oder geplant.

Die gleichzeitig anfallenden Aceton-Mengen betragen etwa 60 % des Phenols.

Der Anteil der Phenol-Erzeugung auf Cumol-Basis an der Weiterzeugung liegt mit 100000 t/Jahr z. Zt. bereits bei etwa 25 %. Die deutsche Jahresproduktion betrug vor einigen Jahren etwa 30000 t, davon 9000 t Teerphenol und rd. 10000 t Phenol auf Cumol-Basis aus der Anlage der Phenolchemie GmbH., Gladbeck, Westfalen, die 1954 in Betrieb genommen wurde⁷⁴⁾.

VI. Schlußbemerkung

Die inzwischen in die Technik übertragene Cumol-Phenol-Synthese, in der Praxis als „Hock-Verfahren“ bezeichnet, gründet sich auf die eingangs genannte, 1944 veröffentlichte Arbeit⁴⁾ über die Autoxydation von Cumol zu seinem Hydroperoxyd und dessen Spaltung in Phenol und Aceton. Der aufgezeigte Weg wurde durch anschließende

Produzierende Firma	Ort	In Produktion seit	Ungefähr Kapazität t/Jahr	Bemerkungen
B.A.-Shawinigan	Montreal, Canada	Frühjahr 1953	8000	Erweiterung im Bau
Standard Oil California	Richmond, California, USA	Winter 1953/4	16000	
Allied Chemicals and Dye	Philadelphia, Pa., USA	Winter 1953/4	13000	
Progil-Electrochemie	Pont-de-Claix, Frankreich	Frühjahr 1954	10000	
Rhône-Poulenc	Roussillon, Frankreich	Frühjahr 1954	10000	Kapazitätssteigerung angekündigt
Phenolchemie	Zweckel, Ruhrgebiet	Sommer 1954	10000	Kapazität wird auf 15000 Tonnen/Jahr gesteigert
Hercules Powder	Gibbstown, N.J., USA	Winter 1954/5	12000	
Société Chimique des Dérivés du Pétrole	Antwerpen, Belgien	Im Bau		
Mitsui Petrochemical Industries	Japan	Geplant für 1956	7500 oder höher	Unter Konstruktion

Tabelle 4. Phenol auf Basis Cumol; in Produktion befindliche und geplante Anlagen

Arbeiten der Distillers Co., Ltd. Edinburgh und der Hercules Powder Co., Wilmington in die Technik überführt. Die erste großtechnische Anlage wurde 1953 bei der B. A. Shawinigan Ltd., Montreal in Betrieb genommen.

Den genannten Firmen sowie der Firma Progil-Electrochemie, Pont-de-Claix, sei für einschlägige Informationen gedankt.

Eingegangen am 18. März 1957

[A 799]

⁷³⁾ E. Rindtorff, Chem. Ind. 1953, 7.

⁷⁴⁾ Chem. Industrie 6, 634 [1954].