

Oxyfunktionalisierung**Aerobe Alkoholoxidation mithilfe von HNO₃****

Christof Aellig, Christophe Girard und Ive Hermans*

Die selektive Oxidation von organischen Substraten spielt eine Schlüsselrolle in der chemischen Wertschöpfungskette.^[1,2] Trotz der industriellen Relevanz liegt das Verständnis der Oxyfunktionalisierungen hinter dem neusten Stand der Technik. Radikalkettenautoxidationen sind ein klassisches Beispiel für großtechnische Prozesse, die nur ansatzweise verstanden sind.^[3] Oxidationen mit Salpetersäure sind ein anderes Beispiel von sehr wichtigen Prozessen, die nur mangelhaft verstanden werden.^[2a,4] Die Produktion von Adipinsäure (3 Mt/Jahr; einem Baustein für Nylon-6,6) aus einer Mischung von Cyclohexanol/Cyclohexanon, die Synthese von Glyoxalsäure (80 kt/Jahr; in der Synthese von Vanillin und Amoxicillin verwendet) ebenso wie die Oxidation von Dimethylsulfid zu Methansulfonsäure (30 kt/Jahr; in der Galvanik und in Reinigungsmitteln verwendet) sind nur ein paar Beispiele aus der großtechnischen Industrie.^[1,2a,5] Oxidationen mit Salpetersäure werden oft auch in der Synthese von Feinchemikalien eingesetzt.^[6] Die Gründe für die verbreitete Verwendung von HNO₃ als Oxidationsmittel sind der niedrige Preis und die hohen Selektivitäten. Ein Nachteil ist die hohe Säurestärke von Salpetersäure, insbesondere wenn hohe Konzentrationen verwendet werden. Ein weiterer Nachteil ist die stöchiometrische Reduktion von HNO₃ zu NO_x und N₂O. In einem großtechnischen Prozess (z.B. Synthese von Adipinsäure)^[7] werden NO_x und N₂O getrennt, und NO_x wird anschließend in einem externen Kreislauf wieder zu Salpetersäure rezykliert. Diese ex situ stattfindende NO_x-Aufarbeitung resultiert in großen Rezyklierungsströmen. Zudem lohnt es sich, in einem kleineren Maßstab – wie man es in der Feinchemie vorfindet – oft nicht NO_x zu rezyklieren.

Distickstoffoxid ist ein starkes Treibhausgas, kann nicht rezykliert werden und sollte deshalb (katalytisch) abgebaut werden, bevor es ausgestoßen wird.^[1] In jüngster Zeit wird N₂O aus der Herstellung von Adipinsäure auch verwendet, um Olefine zu hochwertigen Ketonen zu oxidieren.^[1,8] Bisher wurde noch kein Mechanismus für die Entstehung von N₂O nachgewiesen, was es schwierig macht, die Entstehung zu vermindern. In letzter Zeit wurden aerobe Oxidationsreaktionen vorgeschlagen, die eine sub-stöchiometrische Menge an HNO₃ verwenden.^[9–11] In solchen Systemen werden starke Säuren (z.B. Salzsäure) oder Materialien auf der Basis von

Kohlenstoff (z.B. Aktivkohle) zugegeben, um einen katalytischen Umsatz in HNO₃ zu erreichen. Obwohl der Reaktionsmechanismus zurzeit unbekannt ist, klingt die Idee sehr verlockend. Das Ziel ist es, einen Prozess zu entwickeln, der Salpetersäure als einen Sauerstoffträger verwendet, mit O₂ als terminalem Oxidationsmittel. Die vorgeschlagenen Systeme weisen jedoch noch einige Mängel auf, wie limitierte katalytische Effizienz. Zudem führt die Zugabe von Salzsäure zu korrosiven Reaktionsbedingungen und Problemen mit der Rezyklierbarkeit. Stark dispergierte Materialien auf Kohlenstoffbasis scheinen nicht eine wirkliche Alternative als Oxidationskatalysatoren darzustellen, aus Stabilitäts- oder sogar Sicherheitsüberlegungen.

Wir untersuchen hier die aerobe Oxidation von Benzylalkohol (PhCH₂OH) zu Benzaldehyd (PhCHO) mithilfe von HNO₃. Diese partielle Oxidation ist nicht nur eine interessante Modellreaktion für die (fein)chemische Synthese,^[12] sondern auch sehr anfällig gegen radikalische Nebenreaktionen, die leicht zur Überoxidation von PhCHO zu Benzoesäure (PhCOOH) führen.^[13] Selektive aerobe Alkoholoxidationen mit einer katalytischen Menge HNO₃ bieten eine attraktive, metallfreie Alternative zu Systemen, bei denen Edelmetalle verwendet werden.

Um die Oxidation von PhCH₂OH mit Salpetersäure zu untersuchen und die zweifache Rolle von HNO₃ zu entkoppeln – als Oxidationsmittel und starke Säure –, wurden substöchiometrische Mengen und HNO₃ in Gegenwart einer Feststoffsäure als Cokatalysator verwendet. Die Untersuchung von verschiedenen Feststoffsäuren, inklusive der konventionellsten Zeolithe (MFI-, BEA-, FAU- und MOR-Topologien), offenbarte den Ionentauscher Amberlyst-15 in protonierter Form als einen vielversprechenden Kandidaten. Die verwendeten Zeolithe führten zu enttäuschenden Resultaten, vielleicht wegen der starken Sorption von HNO₃ und NO_x-Spezies. Unsere Standardexperimente wurden in einem Blasensäulenreaktor mit 25 mL 1,4-Dioxan als Lösungsmittel, [PhCH₂OH]₀ = 500 mM, [HNO₃]₀ = 125 mM, 150 mg Amberlyst-15 (entsprechend einer Protonenkonzentration von [H⁺]_{Amberlyst} = 28 mM) und 1 atm O₂ (mit 100 mL min⁻¹ durchgeleitet) durchgeführt. Es wurde eine Induktionszeit beobachtet, die mit der Zugabe von NaNO₂ verschwand (Abbildung 1, Kurven a–c). Diese Beobachtung, die aus der Literatur bekannt ist,^[12] deutet auf die wichtige Rolle von HNO₂ hin, das durch Protonierung von NO₂⁻ gebildet wird. Die Unterbindung der Reaktion durch Zugabe von Harnstoff, einem bekannten HNO₂-Fänger,^[14] passt zu dieser Hypothese. NO und NO₂ können ebenfalls verwendet werden, um die Induktionszeit zu verkürzen, was auf eine effiziente Interkonversion der Stickstoffspezies hinweist.^[15] Interessanterweise flacht die Reaktion nach 6 h bei 50% Umsatz ab, wenn Stickstoff (1 atm) bei 80°C durchgeleitet wird, was zu einem $\Delta[\text{PhCH}_2\text{OH}]/[\text{HNO}_3]_0 \approx 2$ führt. Unter den gleichen

[*] C. Aellig, C. Girard, Prof. Dr. I. Hermans

ETH Zürich

Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften
Wolfgang-Pauli-Strasse 10, CH-8093 Zürich (Schweiz)
E-Mail: hermans@chem.ethz.ch
Homepage: <http://www.hermans.ethz.ch>

[**] Wir danken der ETH Zürich (ETH-1809-2) für finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201105620> zu finden.

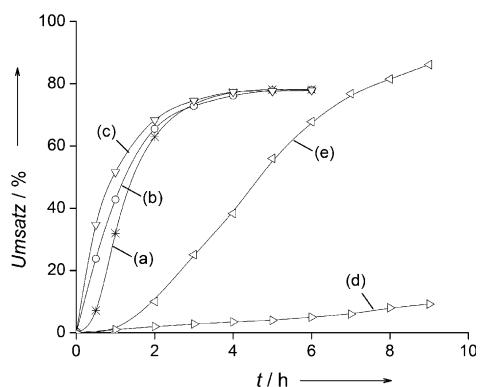
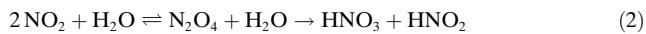


Abbildung 1. Einfluss der NaNO_2 -Konzentration auf den Umsatz von PhCH_2OH bei 80°C : a–c) 1 atm O_2 (0, 5 bzw. 15 mM NaNO_2); d, e) 20 atm O_2 (0 bzw. 5 mM NaNO_2).

Bedingungen, jedoch in Gegenwart von 1 atm O_2 , wird ein Umsatz von 80 % nach 6 h beobachtet (siehe z.B. Kurve b in Abbildung 1). Trotzdem ist die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion ungefähr 40 % geringer in Gegenwart von O_2 im Vergleich zu N_2 (siehe Hintergrundinformationen). Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass Sauerstoff in diesem System eine mehrdeutige Rolle spielt. Auf der einen Seite ist O_2 in der Lage, die Rezyklierung der aktiven Komponenten zu fördern und somit den Endumsatz zu erhöhen, auf der anderen Seite verlangsamt es die Reaktion. Bei hohen Sauerstoffdrücken (z.B. 20 atm im Hockdruckautoklaven), ist die Induktionszeit signifikant länger als bei atmosphärischem Druck, selbst in Gegenwart von NaNO_2 (Abbildung 1, Kurven e und d). Wahrscheinlich wird diese verlängerte Induktionszeit bei höheren O_2 -Drücken durch eine Verschiebung in der Gleichgewichtsreaktion des HNO_3 -Zerfalls zu NO_2 auf die linke Seite verursacht [Reaktion (1)]. In der Tat ist NO_2 fähig, über Reaktion (2)^[4,16] HNO_2 zu bilden, das zentrale Oxidationsmittel im System. Somit wird durch eine Verschiebung in der Gleichgewichtsreaktion (1) die Konzentration an HNO_2 im System verringert. Erwähnenswert ist auch, dass Amberlyst den HNO_3 -Zerfall zu NO_2 beschleunigt und somit die Bildung von aktiven Komponenten antreibt.



Der Stofftransport zwischen Gas- und Flüssigphase spielt eine wichtige Rolle bei dieser Reaktion. Wird die Reaktion bei statischem O_2 -Druck durchgeführt (d.h. in einem gewöhnlichen Rundkolben mit Sauerstoffballon), ist der Endumsatz um 20 % tiefer als in einem Blasensäulenreaktor bei gleichem Druck, aber besserem Gas-flüssig-Stofftransport.

Die Reaktion ist quasi-erster Ordnung in HNO_3 , obwohl die Anfangsgeschwindigkeit mit zunehmendem $[\text{HNO}_3]_0$ klar abflacht (siehe Hintergrundinformationen). Diese Beobachtung deutet eher auf eine initiiierende Rolle von Salpetersäure hin, als eine rein stöchiometrische Reaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zur zugegebenen Menge an Amberlyst bis 4 mg mL⁻¹, anschließend flacht sie ab (Abbildung 2). Obschon das auf eine Stofftransportlimitierung hin-

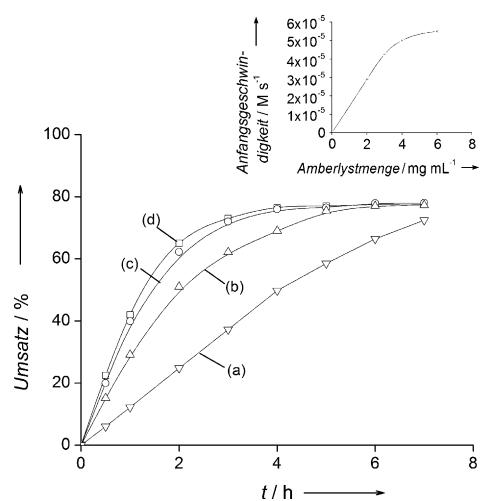


Abbildung 2. PhCH_2OH -Umsatz in Gegenwart von 5 mM NaNO_2 als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen Amberlystmengen: a–d) 50, 75, 100 bzw. 150 mg (5 mM NaNO_2). Der Einschub zeigt die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Amberlystmenge.

deuten könnte, wird weiter unten eine alternative mechanistische Erklärung vorgeschlagen. Flüssig-fest-Stofftransportlimitierungen können vernachlässigt werden, da 1 mm große Amberlyst-Kügelchen dieselbe Aktivität wie der pulverisierte Katalysator besitzen (d.h., die Aktivität ist unabhängig von der Flüssig-fest-Grenzfläche). Der feste Katalysator kann ohne Aktivitätsverluste mehrmals rezykliert werden. Insgesamt ist die Selektivität von Benzaldehyd (PhCHO) mit 95 % bei 80°C bis 98.5 % bei 60°C sehr hoch. Die wichtigsten Nebenprodukte sind Benzylnitrit, 2-Benzyl-1,3-dioxolan (Acetylierung von Benzaldehyd mit 1,2-Dihydroxyethan, das durch die katalytische Zersetzung von 1,4-Dioxan gebildet wird)^[17] und Benzoësäure (Abbildung 3). Interessanterweise kann Benzylnitrit als Zwischenprodukt identifiziert werden, dessen Konzentration zu Beginn zu- und anschließend wieder abnimmt. Wahrscheinlich wird Benzylnitrit durch eine Veresterung im Gleichgewicht $\text{PhCH}_2\text{OH} + \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{PhCH}_2\text{ONO} + \text{H}_2\text{O}$ gebildet. Spuren von Benzylnitrat, Benzylbenzoat, Dibenzylether und Benzylformiat (Reaktion zwischen PhCH_2OH und Ameisensäure, einem Abbaupro-

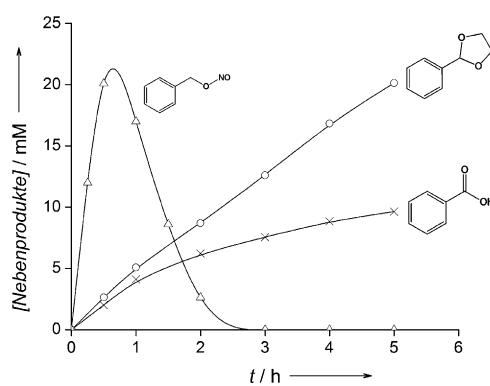


Abbildung 3. Zeitliche Entwicklung der wichtigsten Nebenprodukte bei 80°C bei Standardbedingungen ($[\text{PhCH}_2\text{OH}]_0 = 500 \text{ mM}$, $[\text{NaNO}_2]_0 = 5 \text{ mM}$, $[\text{HNO}_3]_0 = 125 \text{ mM}$, 150 mg Amberlyst, 1 atm O_2).

dukt von 1,4-Dioxan)^[18] konnten im GC-MS beobachtet werden. Die wichtigsten Nebenprodukte entstehen aus dem Lösungsmittel Dioxan und können vermieden werden, wenn mit reinem PhCH₂OH gearbeitet wird. Es ist wichtig zu erwähnen, dass die maximale Benzylnitritkonzentration bei tiefen Reaktionstemperaturen signifikant höher ist (z.B. 34 mM bei 60°C im Vergleich zu 21 mM bei 80°C). Wird die Reaktion mit weniger Amberlyst durchgeführt (z.B. 50 mg anstatt 150 mg), bleibt die Benzylnitritkonzentration unter der Nachweisgrenze des GC-MS.

Wird die Anfangskonzentration an Alkohol verdoppelt, hat dies kaum einen Einfluss auf die Anfangsgeschwindigkeit bei niedrigen Amberlystmengen, wohingegen bei hohen Amberlystmengen eine Abhängigkeit erster Ordnung beobachtet wird. Die Zugabe von konventionellen Radikalhemmern, wie 2,4,6-tri-*tert*-Butylphenol, beeinflusste weder die Reaktionsgeschwindigkeit noch die Selektivität signifikant, was die Beteiligung von Peroxyl- oder Alkoxyradikalen als Zwischenprodukte ausschließt. Massenspektrometrie wurde eingesetzt, um die Entwicklung von NO (*m/z* 30) und N₂O (*m/z* 44) in der Gasphase zu messen. N₂O wurde auch mithilfe von Transmissions-IR-Spektroskopie in der Gasphase bei statischem O₂-Druck von 1 atm gemessen (Abbildung 4; ν_3 -

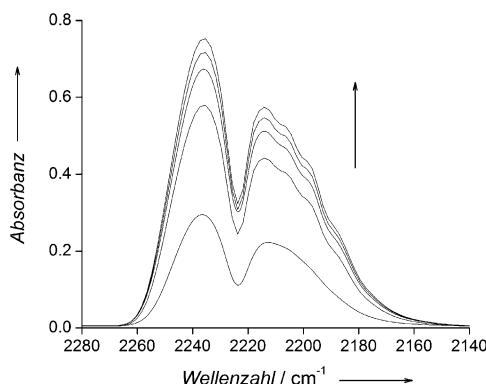


Abbildung 4. Gasphasen-Transmissions-IR-Spektren der Oxidation bei 80°C unter statischem O₂-Druck von 1 atm (Spektren nach 0.5, 1, 2, 3 und 5 h, siehe Hintergrundinformationen): ν_3 -Schwingungszustand von N₂O.

Schwingungszustand). Somit kann das *m/z*-Signal von 44 eindeutig N₂O zugewiesen werden. Jedoch konnte kein Signal von Stickstoffmonoxid bei 1876 cm⁻¹ beobachtet werden, wahrscheinlich wegen der kleinen Änderung des Dipolmoments der NO-Streckschwingung. Trotz der gelben Färbung der Flüssigkeit und dem *m/z*-Signal von 46, das in der Flüssigkeit gemessen wurde, konnte kein NO₂ in der Gasphase beobachtet werden, was die Vermutung bestätigt, dass NO₂ in der Dioxanlösung absorbiert wird. Die Zugabe von Wasser zur Reaktionslösung (zusätzlich zum Wasser, das schon mit der 65-proz. HNO₃-Lösung zugegeben wurde) verhindert die gelbe Färbung und inhibiert die Reaktion. Vermutlich reagiert Wasser mit NO₂ über die Reaktion (2). Diese Vermutung rückt NO₂ ins Zentrum als wichtiges Reaktionszwischenprodukt.

Abbildung 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Oxidationsreaktion, die durch 6 mg Amberlyst pro mL katalysiert wird. Die daraus resultierende Arrhenius-Aktivie-

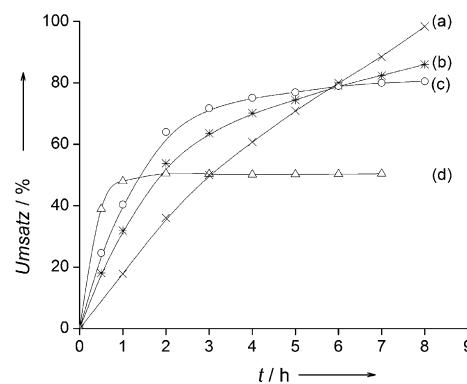


Abbildung 5. Temperaturabhängigkeit des PhCH₂OH-Umsatzes in Gegenwart von 5 mM NaNO₂ bei Standardbedingungen. a-d) 60, 70, 80 bzw. 90°C.

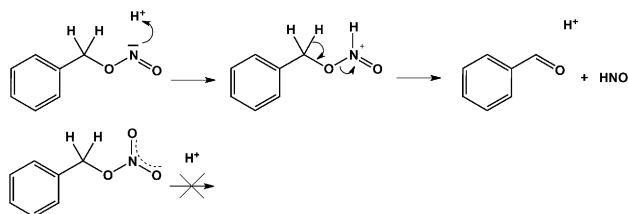
rungsenergie von $12 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ schließt Stofftransportlimitierungen als Erklärung für die Abflachung der Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Amberlystmengen aus (siehe Abbildung 2). Werden 2 mg Amberlyst pro mL verwendet, ist die Aktivierungsenergie signifikant höher, nämlich $33 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Diese Beobachtung, sowie die Änderung der Reaktionsordnung bezogen auf den Alkohol (siehe oben), deutet auf eine Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes hin, wenn man von kleinen Amberlystmengen zu großen wechselt. Interessanterweise kann ein höherer Endumsatz bei tieferen Temperaturen erzielt werden.

Um die genaue Rolle des Benzylnitritesters (PhCH₂ONO) zu verstehen, der experimentell als Zwischenprodukt identifiziert wurde (siehe oben), synthetisierten wir die Verbindung gemäß Literaturangaben^[19] und untersuchten ihren katalytischen Zerfall (siehe Hintergrundinformationen). Dabei wird ein stöchiometrischer Anteil an Benzaldehyd gebildet, was die zentrale Rolle von Benzylnitrit als Zwischenprodukt unterstreicht. Die Zerfallsreaktion ist erster Ordnung in Benzylnitrit und Amberlyst. Im Temperaturbereich zwischen 40–70°C wird die Geschwindigkeitskonstante gut durch den Arrhenius-Ausdruck $(3 \pm 2) \times 10^6 \exp(-13 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beschrieben.

Während des Benzylnitritzerfalls, der unter N₂-Atmosphäre durchgeführt wird, beobachtet man im IR-Spektrum eine N₂O-Zuhname, und somit konnte dieser Schritt als die Quelle von N₂O identifiziert werden. Wichtig zu erwähnen ist, dass ungefähr 20 % weniger N₂O beobachtet wurden, wenn die Zerfallsreaktion in Dioxanlösung durchgeführt wurde, die vor der Zugabe von Amberlyst mit einem Gasfluss von 0.5 % NO₂ in He gesättigt wurde. Obwohl Benzylnitrat (PhCH₂ONO₂) mithilfe von GC-MS in sehr kleinen Mengen als Nebenprodukt nachgewiesen werden konnte, war es bei 80°C für einige Stunden nicht reaktiv und sollte deshalb als „Zuschauer“ im Gleichgewicht mit PhCH₂OH und HNO₃ und nicht als reaktives Zwischenprodukt gesehen werden.

Bei hohen Amberlystmengen (z.B. 6 mg mL^{-1}) entspricht die beobachtete Aktivierungsenergie (d.h. $12 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$) der Aktivierungsenergie des Benzylnitritzerfalls (d.h. $13 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$, siehe oben). Diese Übereinstimmung, zusammen mit der beobachteten Abhängigkeit erster Ordnung vom Alkohol, ist ein wichtiger Hinweis dafür, dass die säurekatalysierte Zerfallsreaktion des Nitritesters (gebildet über $\text{PhCH}_2\text{OH} + \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{PhCH}_2\text{ONO} + \text{H}_2\text{O}$) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Gesamtmechanismus ist, zumindest bei hohen Katalysatorkonzentrationen. Diese Hypothese erklärt, warum die Reaktionsgeschwindigkeit abflacht, nachdem die Nitritkonzentration ihr Maximum erreicht hat (d.h. nach 1 h, siehe Kurve b in Abbildung 1 und Abbildung 2). Unter der Annahme, dass der Nitritzerfall geschwindigkeitsbestimmend ist, kann man die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Zerfalls aus der Geschwindigkeit der Gesamtreaktion abschätzen (z.B. 0.26 M h^{-1} nach 0.5 h, siehe Kurve b in Abbildung 1). Mit den aus dem Amberlyst stammenden Nitrit- und Protonenkonzentrationen (d.h. $[\text{Nitrit}] = 20 \text{ mM}$, siehe Abbildung 2, und $[\text{H}^+]\text{Amberlyst} = 28 \text{ mM}$) ergibt sich ein Wert von $0.13 \pm 0.03 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der Geschwindigkeitskonstante von $0.11 \pm 0.02 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ überein, die aus der Zerfallsreaktion von Benzylnitrit ermittelt wurde (siehe Hintergrundinformationen). Bei niedrigen Amberlystmengen (2 mg mL^{-1}) ist es wahrscheinlich, dass der HNO_3 -Zerfall (entsprechend der Stöchiometrie von Reaktion (1)) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, was die Abhängigkeit nullter Ordnung in Alkohol erklären würde. Die experimentelle Aktivierungsenergie beträgt $33 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ und ist signifikant niedriger als die in der Literatur veröffentlichte Barriere von $38.7 \text{ kcal mol}^{-1}$,^[20] was auf einen Amberlyst-katalysierten Zerfall hindeutet (siehe Hintergrundinformationen). Diese Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes erklärt auch, warum bei kleinen Amberlystmengen kein Nitritester nachgewiesen werden konnte (siehe oben), da der Zerfall schneller war als die Bildung.

All diese experimentellen Beobachtungen deuten auf einen säurekatalysierten Zerfall vom Nitritester hin, bei dem das N-Atom protoniert wird (Schema 1), was zur Bildung von

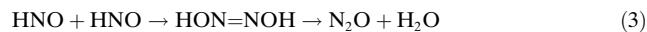


Schema 1. Säurekatalysierter Zerfall von PhCH_2ONO zu PhCHO und HNO ; $\text{PhCH}_2\text{ONO}_2$ scheint unter vergleichbaren Bedingungen unreaktiv zu sein.

HNO führt. Weil der Nitratester nicht protoniert werden kann, ist er unreaktiv unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen.

HNO ist eine reaktive Substanz, die sehr schnell zu hyposalpetriger Säure dimerisiert (HON=NOH), die zu Wasser

und N_2O zerfällt [Reaktion (3)].^[21] Die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion wird beschrieben durch $k_3(T) = 6.9 \times 10^5 \exp(-2.8 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[22] In der Gegenwart von NO_2 kann HNO über Reaktion (4) zu NO umgewandelt werden (massenspektrometrisch beobachtet).



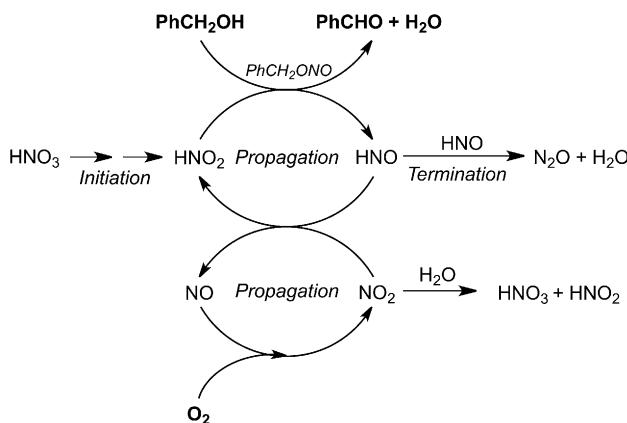
Reaktion (4) wird durch die schwache H-NO-Bindung von nur 49 kcal mol^{-1} angetrieben und weist eine Geschwindigkeitskonstante $k_4(T) = 6 \times 10^8 \exp(-2 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ auf.^[23] Der kinetische „Wettlauf“ zwischen Reaktion (3) und (4) erklärt, warum in der Gegenwart von NO_2 bei der Nitritzerfallsreaktion weniger N_2O gebildet wird (siehe oben). Wird Wasser der Reaktionslösung zugegeben, wird NO_2 schnell durch Reaktion (2) aufgefangen, was es daran hindert, mit HNO zu reagieren, und somit wird die Reaktion gehemmt (siehe oben).

NO kann durch die Reaktion (5) mit O_2 wieder reoxidiert werden.^[22] Ohne O_2 kann NO wahrscheinlich auch mit HNO_3 zu HNO_2 und NO_2 reagieren [Gl. (6)],^[24] was erklärt, warum auch unter einer inerten N_2 -Atmosphäre ein $\Delta[\text{PhCH}_2\text{OH}]/[\text{HNO}_3]_0 \approx 2$ erhalten werden kann. Die schnelle Reoxidation von NO zu NO_2 ist zentral, um die Dimerisierung von HNO und damit die Bildung von N_2O zu verhindern. Das erklärt, warum bei gegebener Temperatur bei größeren Drücken ein höherer Endumsatz erhalten werden kann (siehe Abbildung 1).



Es sollte erwähnt werden, dass die Temperaturabhängigkeit des HNO-Verbrauchs durch die Reaktionen (3) und (4) zwar ähnlich sind, die HNO-Bildung (durch Nitritzerfall) aber bei hohen Temperaturen mehr beschleunigt wird als die NO_2 -Bildung durch Reaktion (5), welche langsamer wird für hohe T .^[22] Diese Hypothese wird bestätigt durch die niedrigere Nitritesterkonzentration bei hohen Temperaturen (siehe oben). Deshalb wird das Konzentrationsverhältnis von $[\text{HNO}]/[\text{NO}_2]$ bei höheren Temperaturen zunehmen, was wiederum die Bildung von N_2O (Termination) fördert (IR-spektrometrisch beobachtet). Zum Beispiel wird bei 90°C 40% mehr N_2O gebildet als bei 80°C , beides bei 60% Alkoholumsatz. Dies erklärt, warum bei tieferen Temperaturen ein höherer Endumsatz erhalten werden kann (siehe Abbildung 5). Schema 2 fasst die mechanistischen Beobachtungen zusammen. Es zeigt die NO_x - und HNO_x -Kreisläufe und zeigt, dass O_2 das terminale Oxidationsmittel ist; HNO_3 hingegen treibt den aeroben Oxidationszyklus an.

Es wurde schon oben erwähnt, dass Wasser einen schädlichen Einfluss auf die Reaktion hat, da es durch Reaktion (2) NO_2 abfängt und somit die Bildung von N_2O fördert. Wir vermuten, dass dies der Grund ist, der die Anzahl an Umsätzen von $(\text{H})\text{NO}_x$ begrenzt, wenn der Nitritzerfall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (d.h. hohe Amber-



Schema 2. HNO_3 initiiert einen durch NO_x/HNO_x vermittelten Oxidationszyklus.

lystmengen und daher hohe Reaktionsgeschwindigkeiten). Eine Karl-Fischer-Titration zeigt eine Zunahme des Wasseranteils von 0.5 Gew.-% direkt nach der Zugabe von HNO_3 bis 1.8 Gew.-% nach 6 h (entsprechend 80% Umsatz).

Diese Beobachtung brachte uns auf die Idee, Wasser in situ zu entfernen. Zugabe von Molekularsieb führte zu einer Inhibition der Reaktion, wahrscheinlich wegen der starken Adsorption von $(\text{H})\text{NO}_x$, das sich in der Flüssigphase befindet. Deshalb wurde ein Reaktor mit Gaskreislauf konstruiert (Abbildung 6), in dem die Gasphase kontinuierlich durch ein Molekularsiebbett (4 Å) gepumpt wird, um das Wasser über die Gasphase zu entfernen.

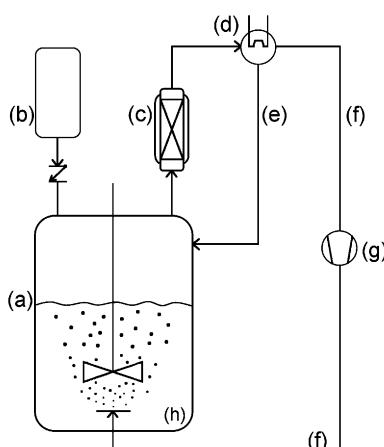


Abbildung 6. Reaktor mit Gaskreislauf: a) geheizter Rührkessel; b) O_2 -Reservoir, mit dem Reaktor durch ein Rückschlagventil verbunden; c) ummantelte Festbettkolonne mit 4-Å-Molekularsieb (auf Reaktions-temperatur aufgeheizt, um Kondensation von Lösungsmittel zu verhindern); d) Kondensator; e) Rezyklierung des Kondensats; f) Rezyklierung des getrockneten Gases; g) Membranpumpe; h) Gaszerstäuber.

Mit diesem Reaktorsystem kann die Reaktion signifikant beschleunigt und der Endumsatz auf 100% erhöht werden (Abbildung 7). Durch Karl-Fischer-Titration kann nachgewiesen werden, dass der Wassergehalt im Reaktor bei 0.5 Gew.-% bleibt. Es ist wichtig zu betonen, dass dieser

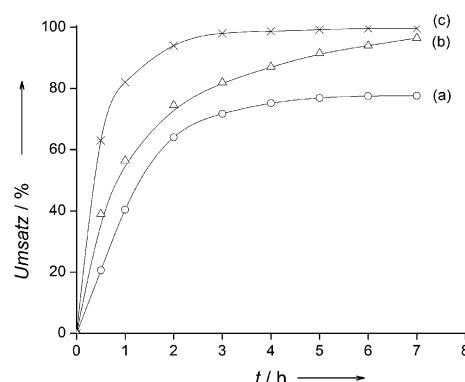


Abbildung 7. PhCH_2OH -Umsatz in Gegenwart von 5 mm NaNO_2 bei 80°C als Funktion der Zeit a) für eine Reaktion im Blasensäulenreaktor und b,c) im Reaktor mit Trocknung des Gaskreislaufs; Gasrezyklierungsgeschwindigkeiten: b) 75 und c) 150 mL min^{-1} .

Effekt im Reaktor mit Gaskreislauf nicht auf einen verbesserten Stofftransport zurückzuführen ist, da die erhöhte Flussrate bei einem Blasensäulenreaktor oder das Arbeiten mit einem Reaktor mit Gaskreislauf ohne Molekularsieb keine Verbesserung brachte.

Zusammengefasst ist HNO_3 befähigt, mithilfe von $(\text{H})\text{NO}_x$ -Spezies eine Kettenreaktion mit Benzylalkohol zu starten, wobei O_2 das terminale Oxidationsmittel ist. HNO_2 reagiert mit dem Substrat Benzylalkohol und bildet einen Nitritester, der säurekatalytisch zu Benzaldehyd und HNO_3 zerfällt. Die Reaktion von HNO_3 mit NO_2 regeneriert HNO_2 und bildet NO, das zu NO_2 oxidiert wird (Propagationsreaktionen). HNO_3 kann dimerisieren und N_2O in einer Terminationsreaktion bilden. Bei tieferer Temperatur, oder wenn die Gasphase getrocknet wird, kann eine signifikante Verbesserung der Kettenlänge und damit ein höherer Umsatz erreicht werden. Diese Kettenreaktion wird durch die Feststoffsäure Amberlyst-15 katalysiert. Je nach Amberlystmenge ist entweder der säurekatalysierte HNO_3 - oder Nitritzerrfall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die mechanistischen Einsichten, die in dieser Studie erarbeitet wurden, dienen als Startpunkt für die Untersuchung weiterer Oxidationsreaktionen mit HNO_3 , wie der Herstellung von Adipinsäure. In der Tat wurde gezeigt, dass bei der Reaktion von Alkohol mit HNO_2 reaktive $(\text{H})\text{NO}_x$ -Spezies gebildet werden. Sehr wahrscheinlich ist das der Grund, warum bei der Adipinsäurenherstellung Cyclohexanol als Cosubstrat zugegeben werden muss, da Cyclohexanon bei vergleichbaren Bedingungen eher inert ist.^[7]

Experimentelles

Standardexperimente wurde in einem Blasensäulenreaktor mit 25 mL 1,4-Dioxan (Fluka, p.a. ≥ 99.5%) als Lösungsmittel, 500 mM PhCH_2OH (Acros, 99%), 125 mM HNO_3 (Merck, p.a. 65%), 5 mM NaNO_2 (Sigma-Aldrich, > 99%) und 150 mg Amberlyst-15 (Sigma-Aldrich) durchgeführt. Hochdruckexperimente wurden in einem 100 mL fassenden Parr-Reaktor aus rostfreiem Stahl mit Glaseinsatz und PEEK-Rührer durchgeführt. Die Produkte wurden gaschromatographisch (HP-FFAP-Kolonne, Flammenionisationsdetektor) oder – im Fall des nicht hitzebeständigen Nitrits – mit GC-MS mit „cool-on-column“-Injektion (HP-5-Kolonne) quantifiziert. Weitere Infor-

mationen können den Hintergrundinformationen entnommen werden.

Eingegangen am 8. August 2011
Online veröffentlicht am 21. Oktober 2011

Stichwörter: Alkoholoxidation · Reaktionskinetik · Salpetersäure · Säurekatalyse · Selektivität

- [1] F. Cavani, J. H. Teles, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 508–534.
- [2] G. Franz, R. Sheldon, *Oxidation (Ullmann's Encycl. Ind. Chem.)*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [3] Siehe z.B.: a) I. Hermans, T. L. Nguyen, P. A. Jacobs, J. Peeters, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 637–645; b) I. Hermans, P. A. Jacobs, J. Peeters, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4229–4240; c) U. Neunenschwander, F. Guignard, I. Hermans, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 75–84.
- [4] M. Thiemann, E. Scheibler, K. W. Wiegand, *Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides (Ullmann's Encycl. Ind. Chem.)*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [5] C. Seidel, „BASF expands methanesulfonic acid plant in Ludwigshafen“, Presse-Information, 11. Mai **2010**.
- [6] Siehe z.B.: H. Osato, M. Kabaki, S. Shimizu, *Org. Process Res. Dev.* **2011**, *15*, 581–584, zit. Lit.
- [7] M. T. Musser, *Adipic Acid (Ullmann's Encycl. Ind. Chem.)*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [8] a) I. Hermans, K. Janssen, B. Moens, A. Philippaerts, B. Van Berlo, J. Peeters, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1604–1608, zit. Lit.; b) K. Banert, O. Plefka, *Angew. Chem. 2011*, *123*, 6295–6298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6171–6174.
- [9] A. Levina, S. Trusov, *J. Mol. Catal.* **1994**, *88*, L121–L123.
- [10] a) Y. Kuang, N. M. Islam, Y. Nabae, T. Hayakawa, M. Kakimoto, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 446–450; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 436–440; b) Y. Kuang, H. Rokubuichi, Y. Nabae, T. Hayakawa, M. Kakimoto, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2635–2642.
- [11] a) F. Bleger, O. Simon, A. Schoueteen, WO 2009/092734, **2009**; b) F. Bleger, O. Simon, A. Schoueteen, US 2011/0012056A1, **2011**.
- [12] a) Y. Ogata, Y. Sawaki, F. Matsunaga, H. Tezuka, *Tetrahedron* **1966**, *22*, 2655–2664; b) D. S. Ross, C.-L. Gu, G. P. Hum, R. Malhotra, *Int. J. Chem. Kinet.* **1986**, *18*, 1277–1288; c) S. R. Joshi, K. L. Kataria, S. B. Sawant, J. B. Joshi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 325–333.
- [13] I. Hermans, J. Peeters, L. Vereecken, P. Jacobs, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 2678–2688.
- [14] Y. Wada, K. Morimoto, T. Goibuchi, H. Tomiyasu, *Radiochim. Acta* **1995**, *68*, 233–243.
- [15] A. I. Kazakov, Yu. I. Rubtsov, L. P. Andrienko, G. B. Manelis, *Russ. Chem. Bull.* **1987**, *36*, 1999–2002.
- [16] Y. Kameoka, R. L. Pigford, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1977**, *16*, 163–169.
- [17] K. P. C. Vollhardt, N. E. Shore, *Organic Chemistry Structure and Function*, 4. Aufl., Freeman, New York, **2002**.
- [18] M. A. Beckett, I. Hua, *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 3944–3953.
- [19] M. P. Doyle, J. W. Terpstra, R. A. Pickering, D. M. LePoire, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3379–3382.
- [20] H. F. Cordes, N. R. Fetter, J. A. Happe, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4802–4808.
- [21] V. Shafirovich, V. S. Lymar, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 7340–7345.
- [22] NIST Chemical Kinetics Database, <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>.
- [23] W. Tsang, J. T. Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, *20*, 609–663.
- [24] R. Svensson, E. Ljungström, *Int. J. Chem. Kinet. Int. J. Chem. Kin.* **1988**, *20*, 857–866.