

## Teilprojekt B1.1

# Molekulare Katalysatoren für die Selektivoxidation von Aromaten

W. A. Herrmann, J. J. Haider, R. M. Kratzer

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität München  
in Kooperation mit Hoechst AG (Werk Gersthofen)

### 1. Steigerung der Katalysatorleistung durch Verwendung von Säureanhydriden in der Aromatenoxidation MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Anhydridverfahren

#### 1.1 Stand der Technik

Verschärfte Umweltauflagen, hohe Kosten für die Entsorgung von Abfallstoffen und die damit verbundenen Auswirkungen auf die Produktionskosten machen die Einführung neuer katalytischer Oxidationsverfahren, welche die nicht mehr zeitgemäßen stöchiometrischen Oxidationsverfahren (z.B. mit CrO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>) ersetzen, für die industrielle Feinchemikaliendarstellung zwingend erforderlich. Die intensive Forschung auf diesem Gebiet spiegelt sich an den zahlreichen Beiträgen zur Oxidationskatalyse in der Fachliteratur und auf Fachkongressen wider <sup>[1]</sup>.

Im Rahmen des FORKAT-Programmes, welches die Übertragung von Ergebnissen der Grundlagenforschung auf industrielle Anwendungen fördert, konnte in unserer Arbeitsgruppe bereits erfolgreich demonstriert werden, daß Organorheniumoxide, insbesondere Methyltrioxorhenium (CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>, MTO) Wasserstoffperoxid als günstiges und umweltfreundliches Oxidationsmittel aktivieren und neben der bereits bekannten Olefinepoxidation <sup>[2]</sup> und Baeyer-Villiger-Oxidation <sup>[3]</sup> ebenfalls katalytische Aktivität in der Aromatenoxidation (Vitamin K<sub>3</sub>-Synthese) zeigen <sup>[4]</sup>:

2-Methylnaphthalin **1** läßt sich mit Hilfe von MTO und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Essigsäure in hohen Ausbeuten und guten Regioselektivitäten zu 2-Methyl-1,4-naphthochinon **2** (Vitamin K<sub>3</sub>, Menadion) oxidieren, wobei der höchste Umsatz (81%) bei 40°C, der optimalen Reaktionstemperatur, sowie die beste Ausbeute an Chinon **2** beobachtet wird <sup>[4]</sup>.

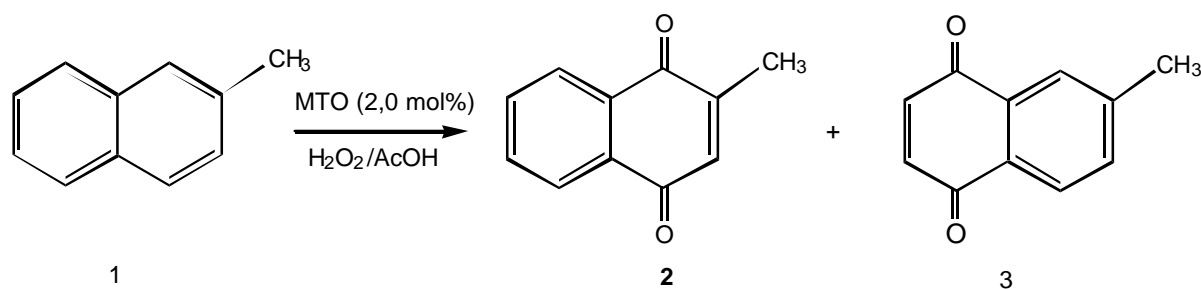


Abb 1. Oxidation von **1** zu den p-Naphthochinonen **2** und **3** mit  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  <sup>[4]</sup>

## 1.2 Ergebnisse:

Für eine industrielle Anwendung werden allerdings weitaus höhere Anforderungen an den Katalysator gestellt, womit feststeht, daß die oben beschriebenen Ergebnisse eher als gute Ausgangsbasis für eine weitere Optimierung des Verfahrens anzusehen sind.

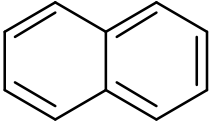
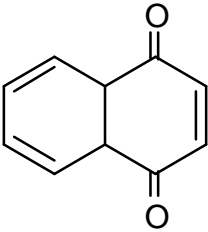
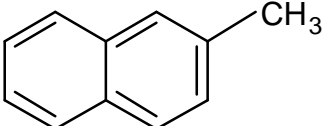
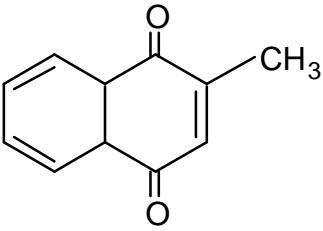
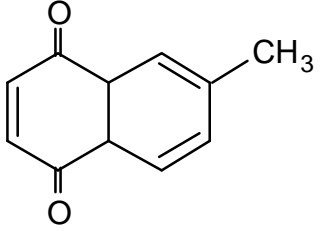
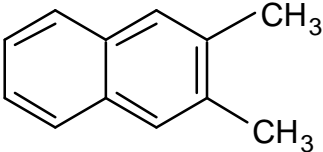
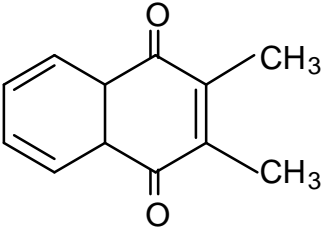
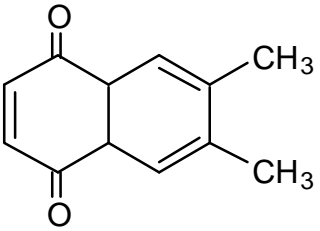
Dabei müssen vor allem Maßnahmen zur Erhöhung der Katalysatorstandzeit getroffen werden, da Wasser und/oder erhöhte Temperaturen auf Dauer die Desaktivierung von Methyltrioxorhenium zu katalytisch inaktiven Perrhenaten bewirken (vgl. Kapitel 2 zur Recyclisierung) <sup>[5]</sup>.

Ausgehend von den bisherigen Erfahrungen (maximaler Umsatz 81%, gute Regioselektivität) erschien eine Variation der Temperatur wenig erfolgsversprechend. Das für einen Katalysatorgehalt von 2 mol% ermittelte Temperaturoptimum bei 40°C wurde daher beibehalten, zumal bei Temperaturen oberhalb von 60°C eine signifikante thermische Aktivierung von Wasserstoffperoxid mit Auswirkungen auf die Regioselektivität zu erwarten ist.

Der Schwerpunkt der Forschung konzentrierte sich daher auf die Entfernung bzw. Kontrolle von Wasser in der Reaktionslösung:

Da nach dem bisher verfolgten Reaktionskonzept ein salz- und halogenfreies Verfahren bevorzugt wird, welches durch die Verwendung von Wasserstoffperoxid (Endprodukt: Wasser) und Essigsäure zudem abfallarm ist, konnte eine Verwendung klassischer Trocknungsmittel wie z.B. Magnesiumsulfat oder Calciumchlorid nicht in Frage kommen.

Die Lösung dieser Aufgabe, wie es sich aus den Ergebnissen späterer Untersuchungen herausstellte (Tabelle 1), besteht in der Verwendung von Säureanhydridzusätzen <sup>[6]</sup>.

Aren	t [h]	Umsatz [%]	Produkte Ausbeute [%]
	4	55	 <b>11</b>
	4	89	 <b>46</b>  <b>6</b>
	4	72	 <b>56</b>  <b>10</b>

Aren:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(85%):MTO = 1: 7 : 0,01 (Molverhältnis) in Acetanhydrid/ Essigsäure (1:2), N<sub>2</sub>-Atmosphäre, 40°C, 4h

Tabelle 1: Katalytische Oxidation von Arenen mit CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Acetanhydrid/Essigsäure <sup>[6]</sup>.

Acetanhydrid fällt hierbei eine Schlüsselrolle zu, da es einerseits ein gutes organisches Lösungsmittel, andererseits Vorstufe für Peressigsäure und wasserziehendes Mittel sein kann. Das Hydrolyseprodukt des Anhydrids ist mit dem Lösungsmittel Essigsäure identisch und ermöglicht somit bei eine einfache spätere Recyclisierung bzw. Entsorgung.

Erste Versuche zeigten, daß sich bei alleiniger Verwendung von Acetanhydrid keine katalytische Aktivität von Methyltrioxorhenium zu beobachten ist. Erst die Verwendung von Acetanhydrid zusammen mit Essigsäure und MTO ergibt eine gewünschte katalytische Aktivität. Beim optimalen Mischungsverhältnis Säureanhydrid/Säure (1:2) ist eine drastische Steigerung der katalytischen Aktivität zu beobachten.

Dadurch konnte der Katalysatorgehalt von 2 mol% auf bis zu 0,5 mol% gesenkt werden, was eine deutliche Einsparung an Rheniumkatalysator ermöglicht und zur Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beiträgt. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt lassen sich die höchsten Umsätze (89% bezogen auf Edukt) bei einem Katalysatorgehalt von 1,0 mol% erzielen (s. Tabelle 1).

Diese Ergebnisse wurden durch Blindversuche (z.B. Reaktion in Anhydrid ohne Katalysator, Umsatz an Edukt < 5 %) und zahlreiche weitere Reihenuntersuchungen abgesichert.

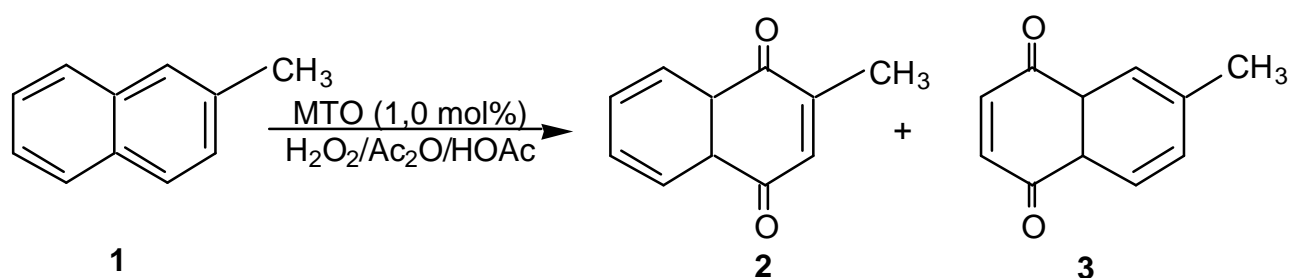


Abb 2. Oxidation von **1** zu den p-Naphthochinonen **2** und **3** mit CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub> in Acetanhydrid/Essigsäure (1:2) unter optimierten Reaktionsbedingungen (40°C, 4 h)

Auch wenn die Rolle des Zusammenspiels von Säure, Katalysator, Anhydrid und Oxidationsmittel noch nicht entgültig geklärt werden konnte, stellen diese Ergebnisse einen entscheidenden Fortschritt in der Katalyse dar. Porphyrinkatalysatoren müssen dagegen, wie eine aktuelle Arbeit von B. Meunier zeigt<sup>[7]</sup>, in einem Verhältnis von 5 mol% bezogen auf zu oxidierendes 2-Methylnaphthalin **1** eingesetzt werden (Oxidans: Carot) - bei einer Verteilung der Regioisomere **2** und **3** von nahezu 1:1.

### 1.3 Zusammenfassung und Ausblick

Durch die Verwendung von Acetanhydridzusätzen zum bisherigen Verfahren läßt sich eine drastische Reaktivitätssteigerung beobachten.

Das Reaktionskonzept des salz- und halogenfreien, abfallarmen Verfahrens (milde Reaktionsbedingungen, gute Regioselektivität) kann beibehalten und

bei 50 - 75% geringerem Katalysatoranteil durchgeführt werden. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wird dadurch stark verbessert, zumal die Katalysatorkonzentration durch Einsatz einer billigen Großchemikalie deutlich gesenkt werden kann (Anmeldung zum Patent)<sup>[8]</sup>.

Das Zusammenspiel von Anhydrid/Säure, MTO und Wasserstoffperoxid muß noch geklärt werden und ist Gegenstand laufender Untersuchungen. Durch die Übertragung des Reaktionskonzeptes auf andere Säureanhydrid/Säurepaare ergibt sich ein breites Feld für weitere Untersuchungen.

Die Anwendung des beschriebenen Reaktionskonzeptes, die konsequente Umsetzung und die gewonnenen Ergebnisse stellen einen entscheidenden Schritt zu einer späteren industriellen Anwendung dar.

#### 1.4.Literatur

- [1] a) R. A. Sheldon, *Topics Curr. Chem.* **1993**, *164*, 21-43.  
b) *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant* (Hrsg: G. Strukul), Kluwer, Dordrecht, **1992**.  
c) 6th. Int. Symp. on the Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation, Nordwijkerhout, **1996**.
- [2] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem* **1991**, *103*, 1706
- [3] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, J. D. G. Correia, *J. Mol. Catal.* **1994**, *94*, 213.
- [4] W. Adam, W. A. Herrmann, J. Lin, C. R. Saha-Moeller, R. W. Fischer, J. D. G. Correia, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2545.
- [5] a) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, M. U. Rauch, W. Scherer, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 243.  
b) M. M. Abu-Omar, P. J. Hansen, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4966.
- [6] W. A. Herrmann, J. J. Haider, R. W. Fischer, *J. Mol. Catal.*, in Vorbereitung.
- [7] R. Song, A. Sorokin, J. Bernadou, B. Meunier, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 373.
- [8] Patentanmeldung eingereicht.



## 2 Eine neue Synthese für Organorheniumoxide - Katalysatorrecycling

Wie gezeigt ist die MTO-katalysierte Aromaten-Oxidation eine sehr effiziente Methode für die Synthese einer Reihe technisch interessanter Benzochinon-Derivate. Um die Wirtschaftlichkeit Rhenium-katalysierter Oxidationsprozesse noch zu erhöhen, wurde von uns im Rahmen des FORKAT Teilprojekts B 1 ein neuer synthetischer Zugang zu Organorheniumoxiden entwickelt, der auch ein praktikables Katalysatorrecycling ermöglicht.<sup>[1,2]</sup>

Fast 20 Jahre nach der Synthese des ersten Organorheniumtrioxids<sup>[3]</sup> sind bis heute im wesentlichen zwei alternative Darstellungswege zu Verbindungen dieser Stoffklasse gebräuchlich: Die Direktalkylierung (und auch Arylierung) von Rheniumheptaoxid  $\text{Re}_2\text{O}_7$  mit nicht reduzierenden Transferreagenzien wie Tetraalkylzinn  $\text{SnR}_4$  oder Dialkylzink  $\text{ZnR}_2$  führt in glatten Reaktionen zu den entsprechenden Organorheniumoxiden.<sup>[4]</sup> Der Nachteil dieser Methode liegt darin, daß die Hälfte des Rheniums als Trialkylstannylperrhenat bzw. als Zinkperrhenat anfällt. Somit liegt die maximale, theoretisch erreichbare Ausbeute bei nur 50% (bezogen auf Rhenium). Wird die Alkylierung mit gemischten Estern von Perrheniumsäure und Carbonsäuren durchgeführt, können solche stöchiometrisch anfallende rheniumhaltigen Nebenprodukte vermieden werden.<sup>[5]</sup> Diese sogenannte Anhydridroute läßt sich mit Ausbeuten von 80-90% als Eintopfreaktion durchführen, ist aber auf die Verwendung von Zinnverbindungen beschränkt. Beide Varianten basieren auf Rheniumheptaoxid als Rheniumquelle.  $\text{Re}_2\text{O}_7$  ist stark feuchtigkeitsempfindlich, so daß alle Reaktionen unter Inertgasatmosphäre und mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt werden müssen. Eine Synthese von Alkylrheniumoxiden aus Perrhenaten ist bisher unbekannt.

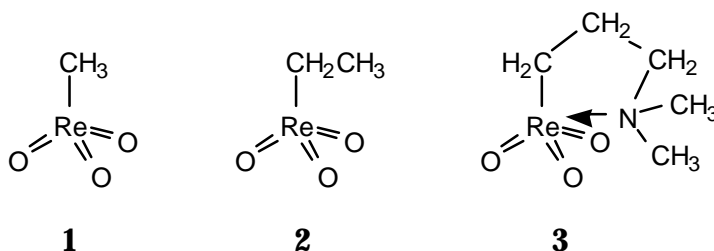


Abb. 1. Organorhenium(VII)oxide

Durch die von uns entwickelte Eintopfreaktion ist nun erstmals ein direkter synthetischer Zugriff auf eine breite Palette ionischer und kovalenter Perrhenate möglich. So kann Methyltrioxorhenium(VII) **1** (Abb. 1) *ohne jeden Luft- oder Feuchtigkeitsausschluß* in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Eingesetzt werden wahlweise Perrhenate ein- und zweiwertiger Metalle ( $MReO_4$  mit  $M = Ag, K, Na$ ;  $M(ReO_4)_2$  mit  $M = Zn, Ca$ ), Ammoniumperrhenat  $NH_4ReO_4$  sowie Trimethylstannylperrhenat  $(CH_3)_3SnReO_4$  (siehe Tabelle 1). Die Perrhenate sind in der Regel quantitativ durch Oxidation von metallischem Rhenium mit 30 % wäßriger Wasserstoffperoxidlösung und anschließendem Fällern bzw. Neutralisieren zugänglich. Das gelöste oder suspendierte Perrhenat wird dann mit einem Chlortrialkylsilan und dem entsprechenden Zink- bzw. Zinnalkylierungsreagenz umgesetzt. Die Ausbeuten liegen für **1** bei bis zu 80%; derzeit wird weiter optimiert.

**Tabelle 1. Direktsynthese von Organorhenium(VII)oxiden aus Perrhenaten**

	<b>Perrhenat</b>	<b>Alkylierungs- mittel</b>	<b>Bedingungen</b>	<b>Ausbeute an <math>RReO_3</math> in % <sup>1</sup></b>
1	$AgReO_4$	$(CH_3)_4Sn$	$CH_3CN$ , 12 h, RT	76
2	$Ca(ReO_4)_2$	$(CH_3)_4Sn$	$CH_3CN$ , 4 h, $\Delta T$	78
3	$NaReO_4$	$(CH_3)_4Sn$	$CH_3CN$ , 4 h, $\Delta T$	70
4	$KReO_4$	$(CH_3)_4Sn$	$CH_3CN$ , 24 h, RT	70
5	$NH_4ReO_4$	$(CH_3)_4Sn$	$CH_3CN$ , 24 h, RT	56
6	$Zn(ReO_4)_2$	$(CH_3)_4Sn$	$CH_3CN$ , 12 h, RT	86 <sup>2</sup>
7	$(CH_3)_3SnReO_4$	$(CH_3)_4Sn$	$CH_3CN$ , 24 h, RT	77 <sup>2</sup>
8	$NaReO_4$	$Bu_3SnCH_3$	$CH_3CN$ , 4 h, $\Delta T$ .	46
9	$AgReO_4$	$ZnEt_2$	$CH_3CN$ , 12 h, 0°C	36
10	$NaReO_4$	$Zn((CH_3)_2NC_3H_6)_2$	$CH_3CN$ , 12 h, 0°C	25

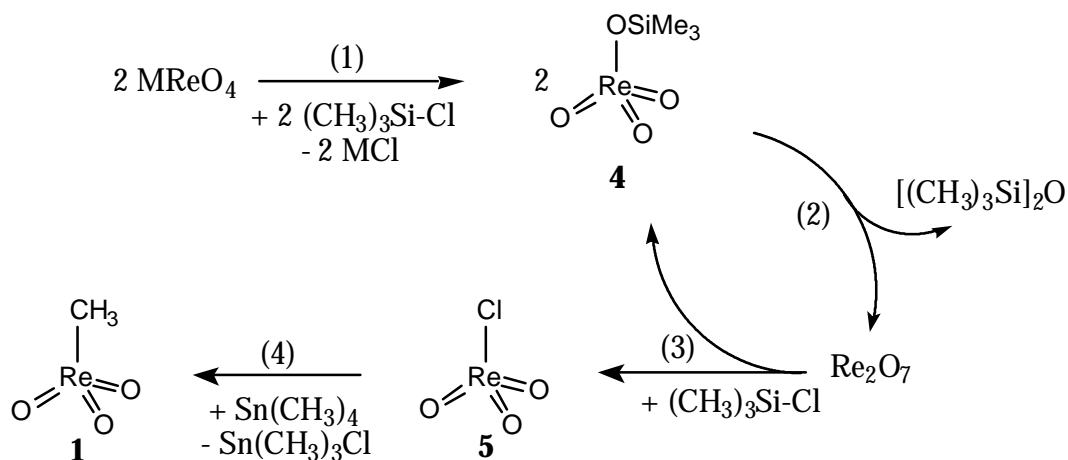
<sup>1</sup> isolierte Ausbeute bis auf die gekennzeichneten Beispiele 6 und 7

<sup>2</sup> GC-Ausbeute (+/- 5 %)

Beim Einsatz von Zinkalkylierungsmitteln liegen die festgestellten Ausbeuten etwas niedriger. Im Fall des Ethyltrioxorhenium(VII) **2** liegt sie bei 36 % (vgl.<sup>[6]</sup>: 35 % bezogen auf eingesetztes Rhenium). Auf diesem Weg konnte mit der erstmals synthetisierten Verbindung 3-(Dimethylamino)propyltrioxorhenium(VII) **3** auch ein donorfunktionalisiertes Organorheniumoxid erhalten werden (Abb. 1). Das



entsprechende 3-(Diethylamino)propyltrioxorhenium wurde kürzlich über die klassische Route aus Rheniumheptaoxid dargestellt.<sup>[7]</sup> Wie in Schema 1 gezeigt läuft die Reaktion über folgende Zwischenstufen ab: Zunächst reagiert das Perrhenat mit einem Äquivalent Chlortrimethylsilan zu Trimethylsilylperrhenat **4** unter Bildung schwerlöslicher Chloride (1).<sup>[8]</sup>



Schema 1. Syntheseyklus

Im zweiten Schritt erfolgt die Solvolyse von **4** unter Bildung von Rheniumheptaoxid und Hexamethyldisiloxan (2). Letzteres konnte über GC-MS-Untersuchungen nachgewiesen werden. Das gebildete Rheniumheptaoxid wird dann mit dem zweiten Äquivalent Chlortrimethylsilan zu Chlortrioxorhenium **5** und **4** gespalten (3).<sup>[9]</sup> Schließlich erfolgt die Alkylierung von **5** mit Tetramethylzinn zu MTO **1** und Trimethylzinnchlorid (4). Auch das Nebenprodukt Trimethylzinnchlorid konnte mittels GC-MS-Analytik zweifelsfrei detektiert werden.

Es ist bekannt, daß die Desaktivierung der aktiven Spezies in MTO-katalysierten Oxidationsreaktionen (ein Bis(peroxo)rheniumkomplex, Abb. 2) quantitativ zur Bildung von Perrhenaten führt.<sup>[7, 10]</sup>

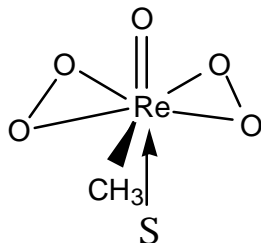


Abb.2. Katalytisch aktiver Bis(peroxo)rhenium(VII)komplex; S = Solvent

Ein herausragender Vorteil dieser neuen Reaktionsroute liegt deshalb in ihrem Einsatz beim Katalysatorrecycling abgearbeiteter Alkylrheniumoxidlösungen. Perrhenathaltige, wäßrige Katalysatorlösungen können durch Fällen mit Kaliumsalzen aufgearbeitet werden unter Wiederverwertung des gewonnenen  $\text{KReO}_4$ . In diesem Fall kann zur Vermeidung toxischer Zinnreagenzien auch auf aktivere aber stärker reduzierend wirkende Methylierungsreagenzien ( $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{MeMgCl}$ ) zurückgegriffen werden, da die auf diesem Weg entstehenden Rhenium(VI)verbindungen ebenfalls den Bis(peroxo)rheniumkomplex ausbilden.

Die hier vorgestellte neuartige Synthesestrategie stellt somit einen kostengünstigen und völlig unproblematischen Zugang zu Organorheniumoxiden aus einer großen Anzahl von Edukten dar. Entsprechende Patentanmeldungen sind in Bearbeitung.

- [1] W.A. Herrmann, R.M. Kratzer, R.W. Fischer, *Angew. Chem.*, eingereicht.
- [2] W.A. Herrmann, R.M. Kratzer, R.W. Fischer, *J. Mol. Catal.*, eingereicht.
- [3] I.A. Beattie, P.J. Jones, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2318-2319.
- [4] W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, J.K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 420-422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 394-396.
- [5] W.A. Herrmann, F.E. Kühn, R.W. Fischer, W.R. Thiel, C.C. Romão, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4431-4432.
- [6] W.A. Herrmann, C.C. Romão, R.W. Fischer, P. Kiprof, C. de Meric de Bellefon, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 183-185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 185-187.
- [7] W.A. Herrmann, R.W. Fischer, M. Rauch, W. Scherer, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 243-266.
- [8] H. Schmidbaur, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2667-2670.
- [9] W.A. Herrmann, F.E. Kühn, C.C. Romão, M. Kleine, J. Mink, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 47-54.
- [10] J.H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4966-4974.