

Teilprojekt B 1.2

Molekulare Katalysatoren für die Selektivoxidation von Wachsen

W. A. Herrmann, T. Weskamp

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

1. Einleitung

Langkettige, endständig funktionalisierte Kohlenwasserstoffe wie Aldehyde, Carbonsäuren und deren -ester sind technisch in vielen Bereichen von Bedeutung. Als Beispiele sei hier nur ihre Verwendung als Rohstoff für die Herstellung von Reinigungs- und Pflegemitteln, Schutzüberzügen oder Verarbeitungshilfsmitteln für Kunststoffe erwähnt.

Für die Kettenlängenbereiche von C_{12} bis C_{22} stehen als preisgünstige Rohstoffe natürliche Fette und Öle in ausreichendem Maß zur Verfügung. Funktionalitäten in Kohlenwasserstoffen höherer Kettenlängen (Bereich C_{26} bis C_{50}) können dagegen bisher nur durch aufwendige stöchiometrische Oxidationen verschiedener Ausgangsmaterialien eingeführt werden.

1.1 Stöchiometrische Olefinoxidation

Ein Zugangsweg zu Wachssäuren besteht neben der Extraktion natürlich vorkommender Wachse in der Oxidation langkettiger α -Olefine.

Von der Hoechst AG wurden auf diesem Gebiet bereits Versuche zur stöchiometrischen Oxidation mit schwefelsaurer Chromsäure ^[1] und Ozon ^[2] durchgeführt. Dazu wurden technische Olefingemische, wie z. B. Chevron C_{30+} , in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Oxidation zu langkettigen Carbonsäuren umgesetzt (Abb. 1).

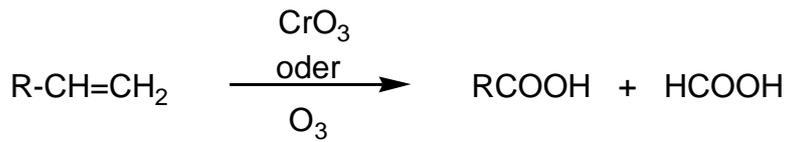


Abb. 1 Stöchiometrische Oxidation langkettiger α -Olefine zu Carbonsäuren

Durch die Bindungsspaltung entstehen zwangsläufig C_1 -Fragmente wie Formaldehyd, Ameisensäure oder CO_2 .

1.2 Katalytische Olefinoxidation

Der industrielle Einsatz von „klassischen“, stöchiometrisch verwendeten Oxidationsmitteln wie der erwähnten Chromschwefelsäure ist aus ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten in Zukunft nicht mehr tragbar. Aus diesem Grund ist der Ersatz solcher Technologien durch katalytische Methoden, die hohe Salzfrachten vollständig vermeiden können, unabdingbar.

Als erfolgskritischer Faktor bei katalytisch geführten Reaktionen hat sich bisher die für die Generation von Carbonylfunktionen notwendige Spaltung von $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen erwiesen.

Einzig auf Ruthenium basierende Systeme^[3] sind in der Lage, diese Bindungsspaltung in annähernd quantitativer Ausbeute zu gewährleisten. Doch sind auch diese Systeme nicht ohne Nachteile:

Als Primäroxidans müssen anorganische Salze (NaIO_4 , NaOCl) oder Peressigsäure eingesetzt werden, die einerseits die Salzfrachten nicht verringern, andererseits aufgrund ihrer aus sicherheitstechnischen Gründen problematischen Erzeugung keinesfalls als wohlfeile Reagenzien für die industrielle Anwendung gelten können.

Eine rutheniumkatalysierte Reaktion führt darüberhinaus zu einer „Totaloxidation“ der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung, d. h. zu Carbonsäuren. Eine selektive Generation von Aldehyden als kettenverkürzendes Analogon zur kettenverlängernden Hydroformylierungsreaktion ist damit noch nicht erschlossen.

Die Oxidation als Alternative zur Hydroformylierung scheint gerade bei langkettigen Olefinen (C_{26} bis C_{50}) sinnvoll, da die Massenbilanz bei den erwähnten Kettenlängen zwischen einer kettenaufbauenden und einer kettenabbauenden Reaktion nur noch

geringfügige Unterschiede aufweist. So liefern 0.99 t C₄₀- α -Olefin bei der Oxidation theoretisch 1.0 t C₃₉-Aldehyd. Für die gleiche Menge Aldehyd aus der Hydroformylierung benötigt man 0.95 t C₃₈- α -Olefin. Darüberhinaus sind die Probleme der Hydroformylierung, die bereits bei Olefinen mittlerer Kettenlänge (> C₈) auftreten, für technische Anwendungen noch nicht gelöst ^[4].

Eine katalytisch geführte Reaktion ist nur dann ein wirklicher Fortschritt gegenüber stöchiometrischen Verfahren, wenn das Primäroxidans bzw. dessen Reaktionsprodukt von ökologischer Unbedenklichkeit sind. In diesem Sinne bieten sich Sauerstoff und Wasserstoffperoxid an. Da bei der Verwendung von Sauerstoff zur Oxidation langkettiger Olefine auch Radikalreaktionen in der gesättigten Kohlenwasserstoffkette zu erwarten sind, ist eine Aktivierung von Wasserstoffperoxid zur C=C-Bindungsspaltung im Rahmen dieses Projekts zu bevorzugen.

2. Ergebnisse

2.1 Das System Methyltrioxorhenium/Wasserstoffperoxid

2.1.1 Oxidation des Modellsystems n-Octen-1

Methyltrioxorhenium (MTO, Abb. 2) erweist sich als hochaktiver Katalysator für die Oxidation von Alkenen zu Aldehyden unter Spaltung der C=C-Doppelbindung.

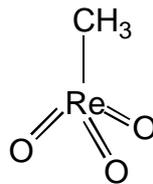


Abb. 2 Methyltrioxorhenium

Dies ist um so überraschender, da sich die etablierten Rheniumkatalysatoren neben ihrer hohen Aktivität bislang ganz besonders durch ihre hohe Selektivität bei der Epoxidationsreaktion auszeichneten ^[5].

Unsere Arbeiten haben ergeben, daß für die Aldehydgeneration die Stöchiometrie des eingesetzten Wasserstoffperoxids (Olefin : Oxidans : Katalysator = 1 : >4 : 0.01), sowie die Wahl des Lösungsmittelsystems ausschlaggebend sind.

Als im Endeffekt erfolgskritischer Faktor für den Ablauf der gewünschten Reaktion erweist sich in protischen und den meisten aprotischen Lösungsmitteln das Arbeiten unter wasserfreien Bedingungen, insbesondere unter Entzug des bei Einsatz von Wasserstoffperoxid entstehenden Reaktionswassers, da dadurch die Katalysatorstandzeit bei den für die Wachsoxidation notwendigen Temperaturen entscheidend erhöht werden kann (Tab. 3). Der Entzug des Reaktionswassers kann durch Zugabe anorganischer wasserfreier Salze (z. B. MgSO_4), organischer hydrolyselabiler Verbindungen (z. B. ortho-Ester) oder azeotrope Destillation erfolgen.

Lediglich spezielle aprotische Lösungsmittel, insbesondere tert.-Butylmethylether (MTBE), erlauben das Arbeiten ohne Entfernung des entstehenden Wassers (Tab. 3). Dadurch werden Salzfrachten, Nebenreaktionen mit dem Trocknungsmittel sowie der apparative Aufwand einer azeotropen Destillation vollständig umgangen.

Der Zusatz von Brönsted-Säuren mit nichtkoordinierenden Anionen (HBF_4 , HClO_4) ermöglicht bei Aldehydausbeuten von 85% eine zweiphasige Reaktionsführung mit H_2O_2 (30% in Wasser) und Chloroform (Tab. 3). Dies stellt gleichzeitig das bisherige Optimum bezüglich der C=C-Bindungsspaltung mit H_2O_2 unter selektiver Aldehydgeneration, d. h. ohne Weiteroxidation zur Carbonsäure dar.

Die Darstellung von Carbonsäuren ausgehend von Alkenen gelingt dagegen nach neuesten Ergebnissen durch Zusatz der erwähnten Brönsted-Säuren zum System MTO/MTBE/ H_2O_2 in Ausbeuten von 60% (Tab. 3). Damit ist das Ziel einer Direktoxidation des Alkens zur Carbonsäure mit H_2O_2 als Primäroxidans erreicht und der für die industrielle Anwendung interessante Schritt zur Einstufenreaktion auch für die Säuregeneration realisiert.

Lösungsmittelsystem	T [°C]	t [h]	Umsatz (bez. auf n-Octen-1)	Selektivität Bindungs- spaltungsprodukte
^t BuOH/ H_2O_2 / MgSO_4	55	7	100%	68% Heptanal
^t BuOH/ H_2O_2 / $\text{CH}_3\text{C}(\text{OEt})_3$	55	7	100%	36% Heptanal
MTBE/ H_2O_2	55	7	100%	65% Heptanal
CHCl_3 / H_2O_2 / H_2O / HBF_4	55	2	100%	85% Heptanal
MTBE/ H_2O_2 / HBF_4	55	24	100%	60% Heptansäure

Tab. 3 MTO-katalysierte Oxidation von n-Octen-1 in verschiedenen Lösungsmittelsystemen (Octen : H₂O₂ : MTO = 1 : 8 : 0.01).

Man erhält durch diese Reaktionsportfolioerweiterung für das System MTO/H₂O₂ neben dem anwendungsorientierten Ziel der effektiven C=C-Bindungsspaltung ein einstellbares Katalysatorsystem, das auf vergleichbarer Grundlage je nach Bedarf selektiv zu den entsprechenden Epoxiden, vicinalen Diolen, α -Hydroxylaminen, α -Hydroxyethern, Aldehyden oder Carbonsäuren führt (Abb. 4).

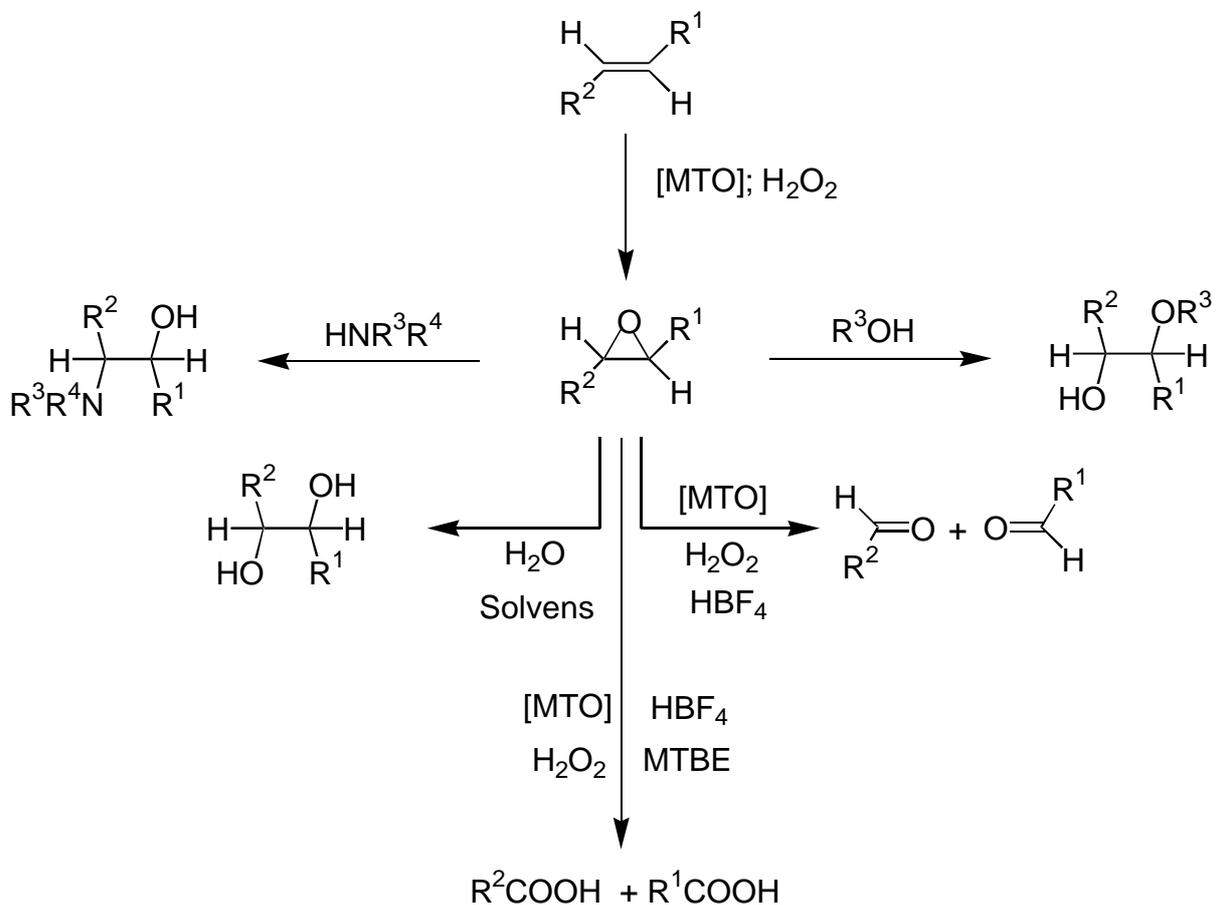


Abb. 4 Übersicht über die MTO-katalysierte Olefinoxidation zu Epoxiden, vicinalen Diolen, α -Hydroxylaminen, α -Hydroxyethern, Aldehyden und Carbonsäuren.

2.1.2 Charakteristik des Wachsrohstoffs

Langkettige α -Olefine ^[6] auf der Basis der Oligomerisierung von Ethen werden von verschiedenen Firmen (u. a. Shell, Chevron) auf dem Markt angeboten.

Die verwendete C₃₀₊-Fraktion von Chevron besitzt eine molekulare Masse von 564 g/mol Doppelbindung. Dies entspricht einer mittleren Kettenlänge von 40 Kohlenstoffatomen. Die Kettenlängenverteilung reicht von C₂₆ bis C₅₄. Neben n-Alken-1 (ca. 65%) liegen zu etwa 30% 2-Alkyl-Alken-1 und zu 5% Alkene mit internen Doppelbindungen vor. Der Schmelzpunkt dieses Olefingemisches liegt bei 77°C.

2.1.3 Oxidation des Wachsrohstoffs

Die für das Modellsystem n-Octen-1 gefundenen Ergebnisse sind im wesentlichen auf den Wachsrohstoff übertragbar. Das System MTO/H₂O₂ generiert bei einer Katalysatorkonzentration von 0.5 Mol-% bezogen auf das eingesetzte Olefingemisch in 57% Ausbeute den gewünschten Aldehyd, zu 43% die entsprechenden Diole. Die im Olefingemisch zu 30% vorhandenen 2-Alkyl-Alken-1-Verbindungen werden quantitativ zu den korrespondierenden Ketonen oxidiert.

Der Prozeß wird in einer „separierenden Einphasenkatalyse“ geführt: Die Oxidation erfolgt bei MTBE-Rückflußtemperatur. Unter diesen Bedingungen sind sowohl der Wachsrohstoff als auch dessen Oxidationsprodukte vollständig in MTBE löslich (Einphasenkatalyse). Nach Abschluß der Reaktion separieren bei Raumtemperatur die flüssige Katalysatorlösung und das feste Wachsoxidat, das somit durch einfache Filtration von der Katalysatorlösung abgetrennt werden kann.

Von dem noch nicht in der Wachsoxidation eingesetzten System MTO/HBF₄/H₂O₂ ist eine weitere Ausbeuteerhöhung bei analoger Prozeßführung zu erwarten. Möglicherweise erübrigt sich dadurch sogar der Zusatz eines organischen Solvens.

Eine gegebenenfalls gewünschte Weiteroxidation des Aldehyds zur Carbonsäure mit Sauerstoff unter Katalyse von Mn(II)- oder Co(II)-Verbindungen ist Stand der Technik ^[7] und in praktisch quantitativen Ausbeuten möglich.

Die Direktoxidation des Wachsrohstoffs zu den entsprechenden Wachssäuren durch das System MTO/HBF₄/MTBE/H₂O₂ wird derzeit optimiert.

2.2 Das System Rutheniumverbindung/Wasserstoffperoxid

Die Oxidation von Olefinen unter Spaltung der C=C-Doppelbindung zu Carbonsäuren durch rutheniumkatalysierte Oxidation mit Peressigsäure ist seit etwa 25 Jahren bekannt ^[8]. Die Übertragung der literaturbekannten Ergebnisse auf den Wachsrohstoff von Chevron ist problemlos möglich und führt auch ohne den bei kurzkettigen Olefinen notwendigen Zusatz von Natriumacetat ^[9] zu quantitativen Säureausbeuten. 2-Alkyl-Alken-1 wird analog zur MTO-katalysierten Reaktion lediglich zu den entsprechenden Ketonen oxidiert.

Da Peressigsäure schon aufgrund ihrer Darstellung im Vergleich zu Wasserstoffperoxid aus industrieller Sicht nicht als wohlfeiles Reagens zu betrachten ist, sind eine rutheniumkatalysierte Direktoxidation mittels H₂O₂ oder in situ generierter Peressigsäure durchaus erstrebenswerte Ziele.

2.2.1 Rutheniumverbindungen und Wasserstoffperoxid

Sämtliche Rutheniumverbindungen führen zu rascher Zersetzung von Wasserstoffperoxid. Zur Quantifizierung dieser Zersetzung soll die in Tab. 5 aufgeführte Auswahl an Halbwertszeiten von H₂O₂ (1% in Wasser) in Gegenwart verschiedener potentieller Oxidationskatalysatoren dienen.

Katalysator	Halbwertszeit (normiert auf RuCl ₃)
RuCl ₃	1.00
RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	11.0
RuCl ₂ (dmp) ₂	11.3
MTO	19600

Tab. 5 Halbwertszeit einer H₂O₂-Lösung (1% in H₂O) in Gegenwart verschiedener Übergangsmetallverbindungen (dmp = Dimethylphenanthrolin).

Der Vergleich mit MTO läßt sofort plausibel erscheinen, warum selbst mit Donorliganden substituierte Rutheniumverbindungen eine Direktoxidation von Olefinen mit H₂O₂ unmöglich machen. Die Zersetzung von H₂O₂ ist bezogen auf die Zeitskala der gewünschten Oxidationsreaktion um Größenordnungen zu schnell.

2.2.2 Rutheniumkatalysierte Oxidation von 1,2-Octandiol mit Wasserstoffperoxid unter Phasentransferkatalyse

Matsumoto ^[10] konnte zeigen, daß die Oxidation von Phenol mit $\text{RuCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ unter Phasentransferkatalyse möglich ist, was auf eine günstige Wechselwirkung der aktiven Katalysatorspezies mit der vorhandenen Hydroxylgruppe zurückgeführt wird.

Dieses Verfahren kann, wie Abb. 6 zeigt, auf die bindungsspaltende Oxidation von 1,2-Diolen zu Carbonsäuren erweitert werden (Ausbeute an Carbonsäure: 71%; PTK= Trioctylmethylammoniumchlorid).

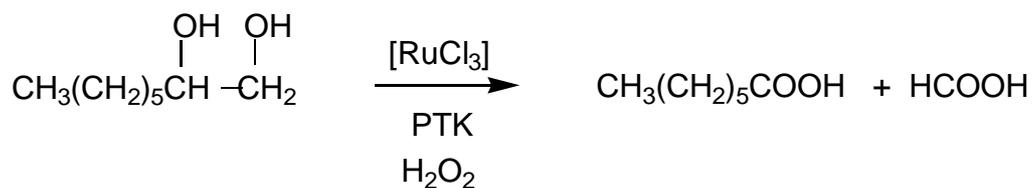


Abb. 6 Oxidation von 1,2-Octandiol mit $\text{RuCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (30% in H_2O)/PTK zu Heptansäure.

Damit ist eine interessante Ergänzung zu den Ergebnissen mit MTO aufgezeigt, da dessen katalytische Eigenschaften problemlos so gesteuert werden können, daß selektiv 1,2-Octandiol aus dem eingesetzten Olefin generiert wird, welches nun in einem zweiten Schritt mittels Rutheniumkatalyse zur entsprechenden Säure weiteroxidiert werden kann.

2.2.3 Rutheniumkatalysierte Alkenoxidation mit Wasserstoffperoxid in Eisessig

Mit Donorliganden versehene Rutheniumkomplexe verlangsamen die Zersetzungsgeschwindigkeit von H_2O_2 (vgl. Tab. 5) und ermöglichen dadurch die Oxidation von n-Octen-1 mit H_2O_2 in Eisessig über die in situ gebildete Peressigsäure (Tab. 7).

Katalysator	Umsatz (bez. auf n-Octen-1)	Selektivität Heptansäure
RuCl_3	100%	< 5%
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	100%	46%
$\text{RuCl}_2(\text{dmp})_2$	100%	45%

Tab. 7 Oxidation von n-Octen-1 mit Rutheniumkatalysator/ H_2O_2 / CH_3COOH .

Es ist mit diesem System ein katalytischer Zyklus denkbar (Abb. 8), der in seiner Nettogleichung der Alkenoxidation mit Wasserstoffperoxid entspricht.

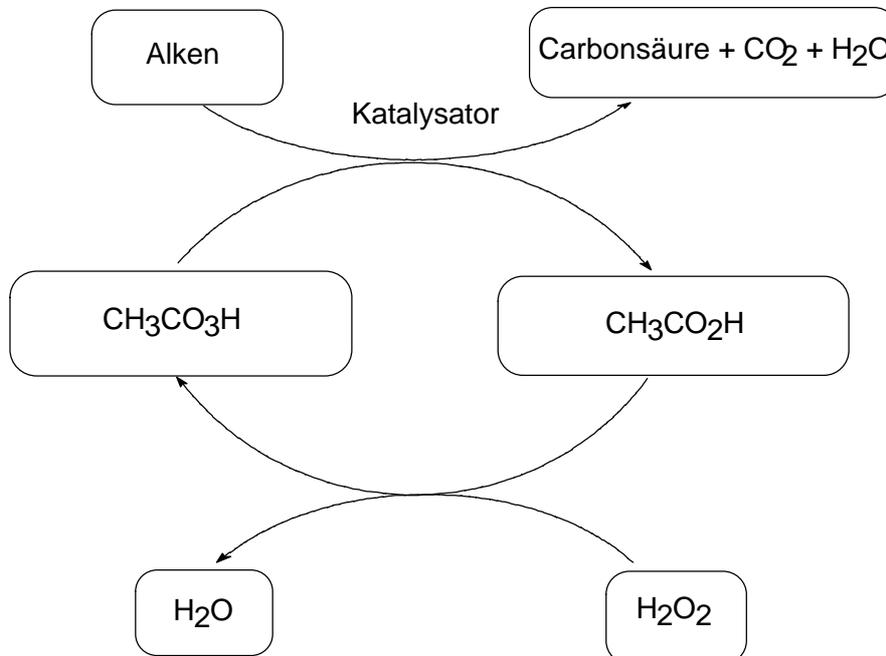


Abb. 8 Katalytischer Zyklus unter in situ Erzeugung bzw. Regeneration von Peressigsäure durch Wasserstoffperoxid.

3. Zusammenfassung

Das Ziel dieses Forkat-Teilprojektes ist, die Klaviatur der Zugangsmöglichkeiten zu Wachsaldehyden und -säuren um die übergangsmetallkatalysierte Oxidation langkettiger α -Olefine zu erweitern. Vor dem Hintergrund einer industriellen Anwendung liegt dabei der Schwerpunkt bezüglich des verwendeten Oxidationsmittels auf dem ökologisch unbedenklichen Wasserstoffperoxid. Dabei wird das Reaktionsportfolio von Methyltrioxorhenium um die Fähigkeit der C=C-Bindungsspaltung erweitert. So erhält man mit MTO/ H_2O_2 ein einstellbares Katalysatorsystem, das aus Olefinen je nach Reaktionsbedingungen selektiv Epoxyalkane, Alkandiole, Aldehyde und Carbonsäuren zu generieren vermag. Darüberhinaus wird die Kompatibilität verschiedener Rutheniumverbindungen mit Wasserstoffperoxid zur Oxidation von Olefinen und Alkandiolen ausgelotet. Abb. 9 gibt einen Überblick über die wesentlichen Er-

kenntnisse, die bisher im Rahmen dieses Teilprojektes bezüglich der Oxidation von Olefinen mit Wasserstoffperoxid gewonnen wurden. Entsprechende Patentanmeldungen werden derzeit eingereicht (Hoechst AG) und auf ihre technische Anwendbarkeit überprüft.

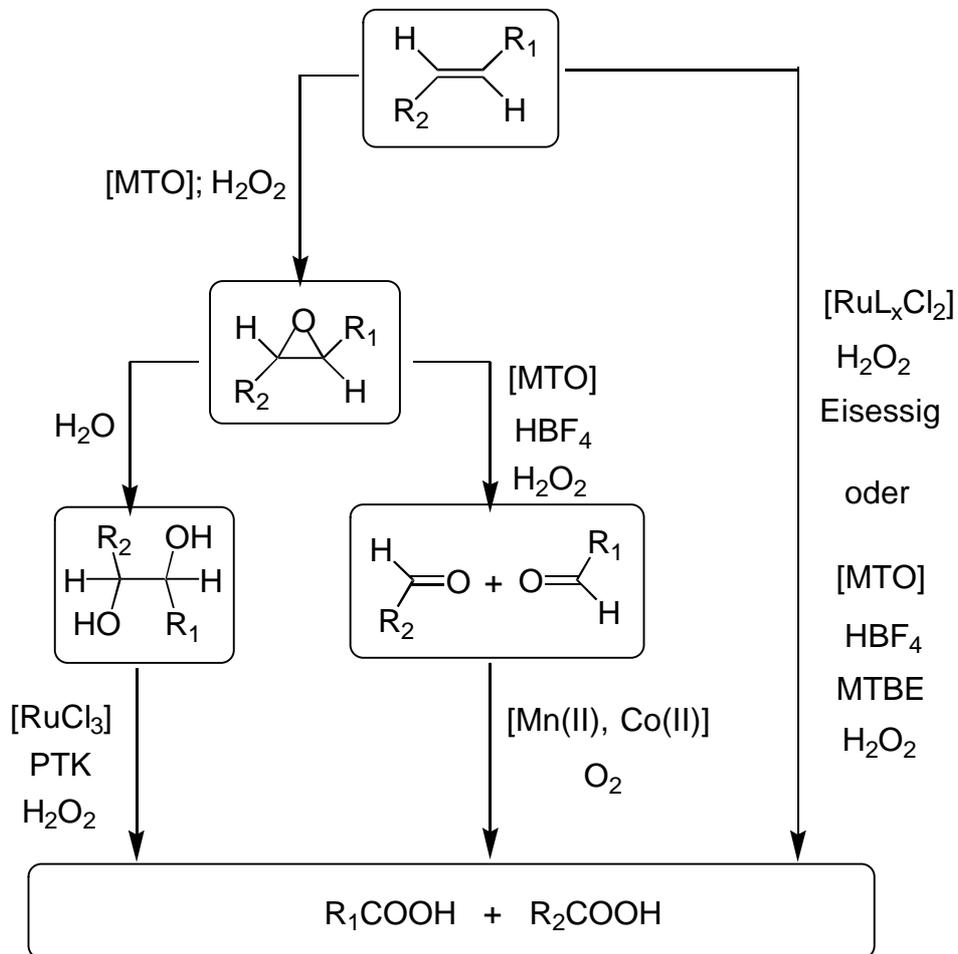


Abb. 9 Im Rahmen des Teilprojekts B 1.2 erschlossene Wege zur Olefinoxidation mit Wasserstoffperoxid (und Sauerstoff).

4. Literatur

- [1] F. Heinrichs (Hoechst AG), DE 4324719.9.
- [2] Emery, US 3988330.
- [3] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds, Academic Press, New York, 1981.

- [4] M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *104*, 17.
- [5] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1706.
- [6] G. R. Lappin, J. D. Sauer, *Alpha Olefins Application Handbook*, Dekker, New York, 1989.
- [7] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis Vol. 1*, VCH, 1996, S. 424 ff.
- [8] P. H. Washecheck (Continental Oil Co.), Ger. Offen. 2046034, 1971.
- [9] P. N. Sheng (Atlantic Richfield Co.), US 3839375, 1974.
- [10] S. Ito, K. Aihara, M. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5249.