

## **Teilprojekt B1**

**Selektive katalytische Oxidation nachwachsender Rohstoffe**

**Prof. Dr. Drs. h.c. W.A. Herrmann**

**Anorganisch-chemisches Institut der**

**Technischen Universität München**

**und**

**HOECHST AG**

# Teilprojekt B1

## **Selektive katalytische Oxidation nachwachsender Rohstoffe**

**W.A. Herrmann, J.P. Zoller**

**Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität München  
in Kooperation mit der HOECHST AG**

### **1. Einleitung**

#### **1.1 Stand der Technik**

Das weltweit steigende Interesse an umweltfreundlichen chemischen Prozessen, machen die Einführung neuer katalytischer Oxidationsverfahren, welche die nicht mehr zeitgemäßen stöchiometrischen Oxidationsmittel ersetzen, zwingend notwendig.

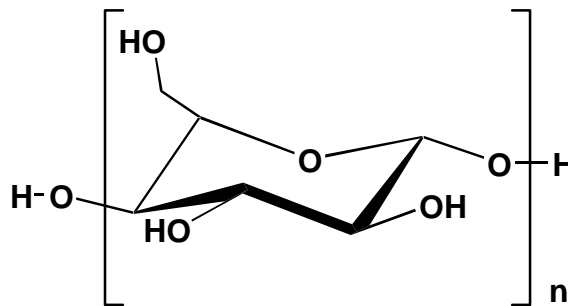
Im Rahmen des FORKAT I- Programmes, konnte in unserer Arbeitsgruppe bereits erfolgreich demonstriert werden, daß Organorheniumoxide, insbesondere Methyltrioxorhenium ( $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ , MTO) in Verbindung mit Wasserstoffperoxid ein umweltfreundliches und günstiges Oxidationsmittel darstellen.

Aufgabe ist es nun dieses Oxidationsverfahren auf die Chemie der nachwachsenden Rohstoffe anzuwenden, insbesondere in der selektiven katalytischen Oxidation von Stärke zur Darstellung von auf nachwachsenden Rohstoffen basierender "Superabsorbern".

Weiter konnte gezeigt werden, daß die in Forkat I entwickelte Methodik zur oxidativen C=C-Bindungsspaltung erfolgreich auf die Synthese zur Darstellung von Duft- und Aromastoffen angewandt werden kann.

## 1.2 Oxidation von Stärke

Stärke ist ein Biopolymer (ca. 30% Amylose und ca. 70% Amylopectin), das als Kondensationsprodukt von  $\alpha$ -D-Glucoseeinheiten aufzufassen ist. Die Kondensation der  $\alpha$ -D-Glucoseeinheiten untereinander tritt dabei hauptsächlich als 1,4-Verknüpfung ein, wodurch ein lineares Kettenmolekül entsteht. Eine 1,6-Verknüpfung der  $\alpha$ -D-Glucoseeinheiten ruft Verzweigungen entlang der Kette hervor. Da die Hauptverknüpfungsart jedoch in der 1,4-Verknüpfung entlang der Kette besteht, kann Stärke vereinfacht mit der in Abbildung 1 dargestellten Formel wiedergegeben werden, worin n die Anzahl der miteinander glucosidisch verknüpften Anhydroglucoseeinheiten beschreibt.



**Abb. 1** Vereinfachte Darstellung eines 1,4-glycosidisch verknüpften Stärkemoleküls

Native Stärke wird aus Mais, Getreide, Kartoffeln, Erbsen, Maniok, Reis, Hirse u.a. gewonnen. Die Anzahl n der miteinander glucosidisch verknüpften Anhydroglucoseeinheiten bei nativer Stärke liegt im allgemeinen zwischen 20 bis 15.000.

Auf industriellem Gebiet findet Stärke vor allem in modifizierter Form Verwendung. So werden beispielsweise Stärkepfropfpolymerisate in großem Maßstab als Absorptionsmaterialien eingesetzt, die insbesondere Wasser binden und speichern. Wasser bindende und speichernde Absorptionsmaterialien sind unter dem Begriff "Superabsorber" bekannt und finden besonders bei der Herstellung von Inkontinenzartikeln Verwendung.

Industriell ist seit längerer Zeit die Verwendung von Stickstoffoxiden als Oxidationsmittel für Stärke bekannt. Der Einsatz von Stickoxiden ist jedoch ökologisch sehr bedenklich. Darüber hinaus tritt bei diesem Verfahren ein Abbau des Stärkemoleküls ein [1].

Desweiteren ist die selektive Oxidation nativer Stärke zu  $\alpha$ -Polyglucuronat bzw.  $\alpha$ -Polyglucuronsäuren mittels Chlorbleichlauge bekannt, wobei als Katalysator eine Mischung eines Ditertiäralkylnitroxyls und NaBr verwendet wird. So wird beispielsweise die Oxidation von in Wasser gelöster bzw. suspendierter Stärke unter Verwendung von Chlorbleichlauge in Gegenwart eines Ditertiäralkylnitroxyls\NaBr-Katalysators beschrieben [1-3].

Aus umweltgesichtlichen Aspekten ist jedoch die Verwendung von Chlorbleichlauge äußerst bedenklich und damit nicht mehr zeitgemäß. Aus diesem Grunde ist eines der vorrangigen Ziele unseres Projektes Natriumhypochlorit als Oxidationsmittel zu ersetzen.

## **1.2 Oxidation von Duft- und Aromastoffen am Beispiel von Vanillin**

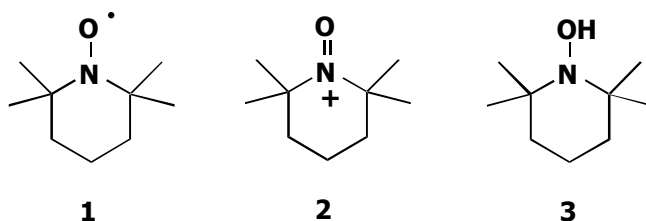
Das in Forkat I entwickelte Katalysatorsystem zur oxidativen C=C-Bindungsspaltung (bzw. zur Oxidation aromatischer Verbindungen) sollte nun weiterentwickelt und im Rahmen der erweiterten Forkat II Phase auf den Bereich der nachwachsenden Rohstoffe angewandt werden. Schon in Forkat I konnte gezeigt werden, daß das System MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> neben den anwendungsorientiertem Ziel der effektiven C=C-Bindungsspaltung ein einstellbares Katalysatorsystem ist, das auf vergleichbarer Grundlage je nach Bedarf selektiv zu den entsprechenden Epoxiden, vicinalen Diolen,  $\alpha$ -Hydroxylaminen,  $\alpha$ -Hydroxyethern, Aldehyden oder Carbonsäuren führt [4]. Diese Erfahrung machten wir uns zur Darstellung von Vanillin aus Isoeugenol und *trans*-Ferularsäure, durch oxidative C=C-Bindungsspaltung zum Nutzen.

## 2. Ergebnisse

### 2.1 Selektive Oxidation terminaler Alkohole

Zur selektiven Oxidation der C6-Einheit im Stärkemolekül sollte ein neues Katalysatorsystem mit dem umweltfreundlichen Oxidants  $\text{H}_2\text{O}_2$  entwickelt werden. Hierbei sollte Benzaldehyd und seine Derivate als Modellsysteme fungieren.

Wie es aus der Literatur bekannt ist [5-7] kann eine selektive Oxidation von primären Alkoholen in Gegenwart von sekundären unter Verwendung von dem stabilen organischen Radikal 2,2,6,6,-tetramethyl-1-Piperidinyloxy (TEMPO, **1**) durchgeführt werden. Während des oxidativen Prozesses gilt es, das intern benötigte Nitrosonium-ion **2**, welches die eigentliche oxidative Spezies darstellt, durch geeignete Wahl eines Oxidationsmittels zu generieren. Das während der Oxidation gebildete Hydroxylamin **3** wird dann wiederum zu **1** regeneriert.



Ferner haben unsere Studien ergeben, daß der Zusatz von Bromid in einer MTO-katalysierten Oxidation von Alkoholen die Reaktion um den Faktor 1000 beschleunigt und somit das entscheidende Bindeglied zur Tempooxidation darstellt. Das von uns entwickelte vier Komponenten-Oxidations-System, bestehend aus MTO, HBr, TEMPO und  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Essigsäure als Lösungsmittel, läßt eine hochselektive Oxidation von terminalen Alkoholen zu, entweder zu den korrespondierenden Aldehyden, oder zu den entsprechenden Säuren, je nach Wahl der Reaktionsparameter.

Das neuentwickelte Oxidationssystem besteht aus ca. 5 mmol Alkohol, 2 mol% MTO, 2 mol% TEMPO und 10 mol% HBr gelöst in ca. 5 ml Essigsäure.

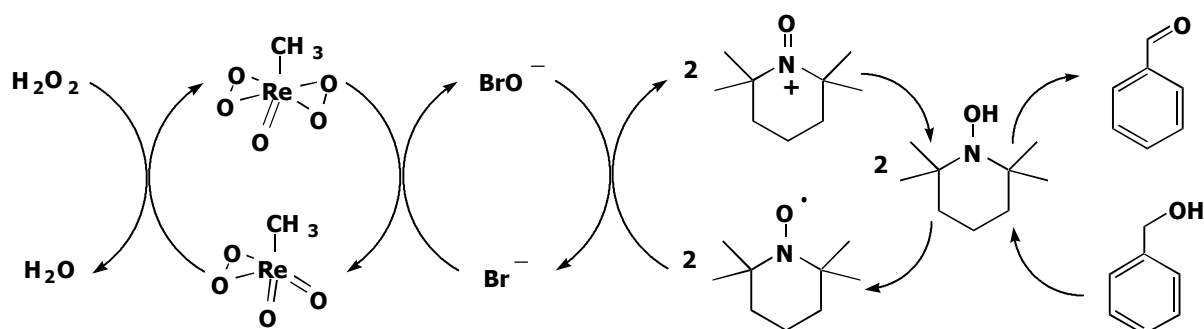
Die Ergebnisse zeigen bereits nach kurzer Reaktionszeit einen extrem hohen Umsatz von Benzylalkohol zu Benzaldehyd (Tab. 1) bei Verwendung des oben beschriebenen Oxidationssystems.

**Tab. 1** MTO/HBr/TEMPO katalysierte Oxidation terminaler Alkohole:

Substrate	Zeit (min)	Umsatz (%) <sup>a</sup>	Selektivität (%) <sup>a</sup>
Benzylalkohol	1	51	>99
Benzylalkohol	15	70	>99
Benzylalkohol	120	81	>99
4-Isopropyl Benzylalkohol	1	62	>99
4-Isopropyl Benzylalkohol	15	78	>99
4-Isopropyl Benzylalkohol	120	>90	>99

<sup>a</sup> Bestimmt durch GC-MS

Der von uns für diese Reaktion vorgeschlagen Mechanismus wird in Abbildung 2 verdeutlicht. Wir vermuten, daß das genaue Zusammenspiel der einzelnen Komponenten für die Oxidation entscheidend ist, was uns auch Vergleichsexperimente bestätigten.



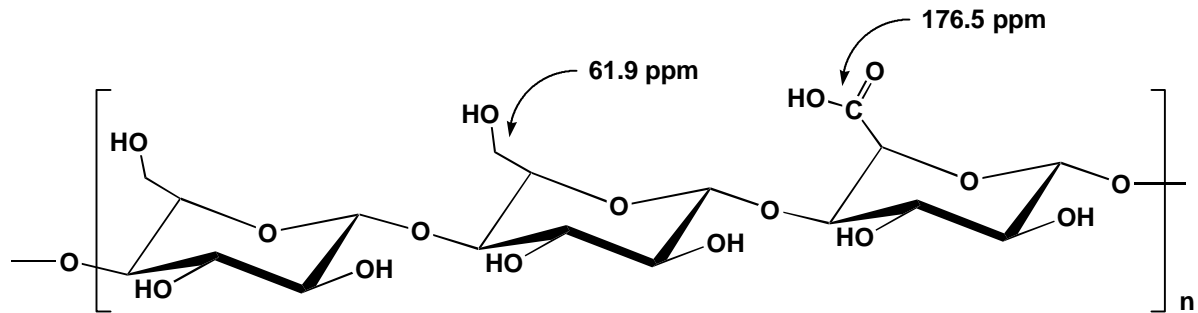
**Abb. 2** Vorgeschlagener Mechanismus der MTO/HBr/TEMPO katalysierte Oxidation

## 2.2 Selektive Oxidation von Stärke

Vom industriellen Standpunkt ist die Oxidation der C6-hydroxymethyl Gruppe der Kartoffelstärke seit Bekanntwerdens der vielseitigen Anwendungen solcher Biopolymere, z.B. als Superabsorber, von entscheidendem Interesse [6]. Unsere Aufgabe lag daher in der vollständigen Oxidation der C6-Gruppe. Wie unsere Untersuchungen zeigten, kann dies durch die Verwendung des drei Komponentensystems (MTO, HBr, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) auf einfache Weise

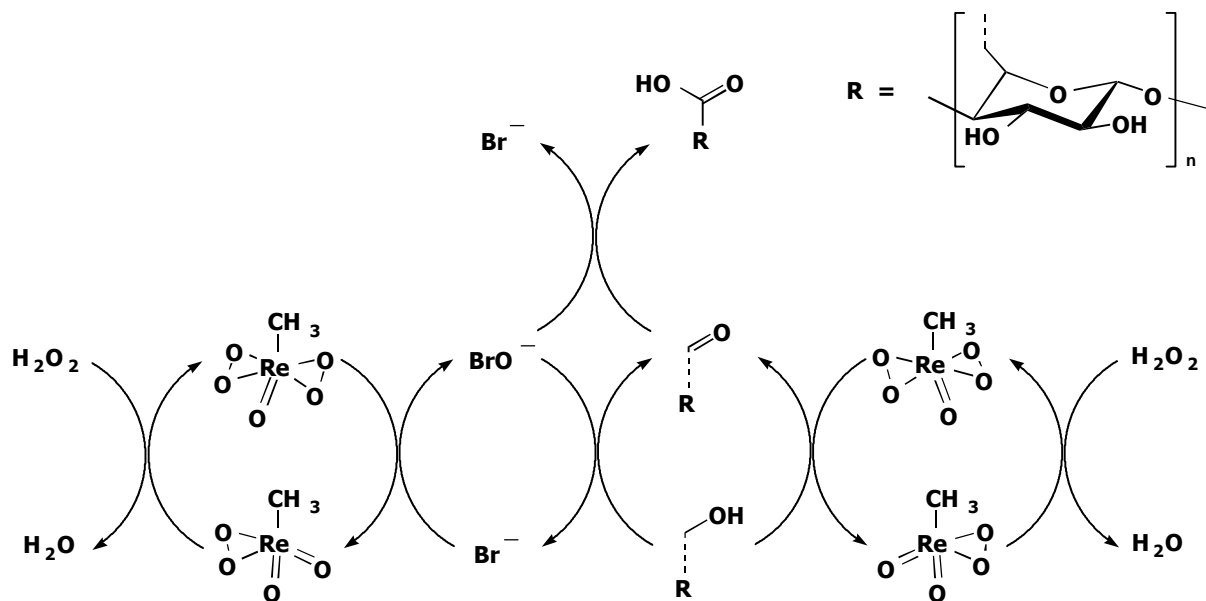
erreicht werden. Die Weiteroxidation des intermediär gebildeten Aldehyds, aufgrund des fehlenden TEMPO, war hier also erwünscht.

Wie erwartet zeigten die NMR-spektroskopischen Untersuchungen eine partielle Oxidation der C6-Gruppe im Stärkemolekül. Das charakteristische Signal der carboxylischen C6-Einheit wurde im  $^{13}\text{C}$ -NMR bei 176.5 ppm beobachtet (Abb.3).



**Abb. 3** Partielle Oxidation der C6-Gruppe im Stärkemolekül

Der von uns vorgeschlagene Mechanismus für die Oxidation von Stärke (Abb.4) deckt sich mit den publizierten Ergebnissen und Interpretationen der Literatur. Wir glauben, daß die durch den Überschuß an  $\text{H}_2\text{O}_2$  weitere Bildung von Hypobromid verantwortlich für die Bildung der korrespondierenden Säuregruppe ist.

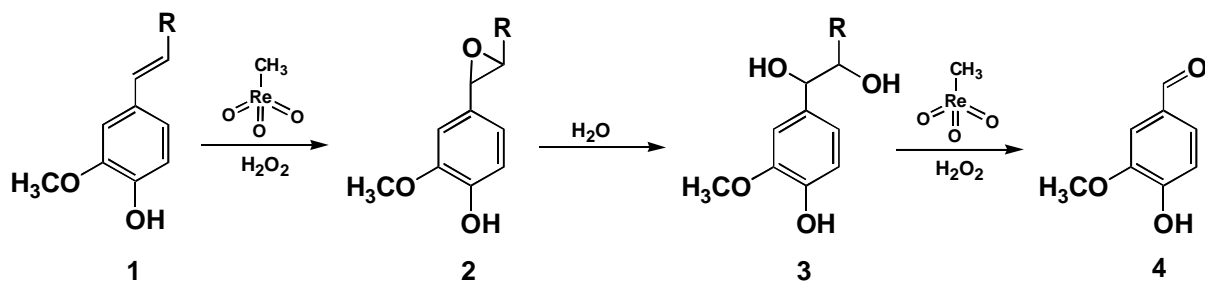


**Abb. 4** Vereinfachter Mechanismus der Stärkeoxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ /MTO/HBr

Aufgrund der vorliegenden Arbeiten konnte ein neues, hocheffizientes System zur selektiven Oxidation von Alkoholen zu den entsprechenden Aldehyden etabliert werden.

## 2.3 Oxidative C=C-Bindungsspaltung

Methyltrioxorhenium ist als hochaktiver Katalysator zur oxidativen Spaltung von Alkenen zu Aldehyden oder der Oxidation von Olefinen zu den entsprechenden Epoxiden (jeweils abhängig von dem Überschuß an Oxidationsmittel  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) gut bekannt [8,9]. Seit Forkat I weiß man, daß aus Olefinen die korrespondierenden Aldehyde bei einem 3fachen Überschuß an Wasserstoffperoxid gebildet werden [4]. Dieses Ergebnis konnte nun erfolgreich auf die Naturstoffe Isoeugenol und *trans*-Ferularsäure angewandt werden, wobei in beiden Fällen als korrespondierende Aldehyd Vanillin resultiert (Abb.5).



R:  $-\text{CH}_3$  = Isoeugenol  
 $-\text{COOH}$  = *trans*-ferulic acid

**Abb. 5** Darstellung von Vanillin aus Isoeugenol und *trans*-Ferularsäure durch oxidative C=C-Bindungsspaltung

Es ist Literaturbekannt [10,11], daß beide Stoffe durch Extraktion von natürlichen Abfallprodukten gewonnen werden können. So erhält man beispielsweise Isoeugenol durch Extraktion von Sägemehl, wobei *trans*-Ferularsäure aus Kuhdung gewonnen werden kann. Weiterhin fällt Isoeugenol in großen Mengen als Abfallstoff in der Papierindustrie an. Speziell aus ökonomischer und ökologischer Betrachtungsweise ist diese effiziente Darstellung von Vanillin aus biologischen Abfallprodukten hoch attraktiv.



### **3. Zusammenfassung**

Das vier Komponentensystem MTO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HBr und TEMPO in Essigsäure zeigt sich als hoch effizientes Katalysatorsystem zur Oxidation terminaler Alkohole. Der große Vorteil, neben der guten Zugänglichkeit, den milden Bedingungen und den kurzen Reaktionszeiten, ist die erstaunlich hohe Selektivität der gebildeten Aldehyde. Wir zeigten hier ein Oxidationssystem, das die Verwendung von Bleiche (NaOCl) als primäres Oxidants überflüssig macht und durch das umweltfreundliche Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid ersetzt werden kann [12].

Weiterhin erlaubt das drei Komponentensystem MTO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HBr ohne TEMPO eine Oxidation von C6-Atomen von Kohlenhydraten zu der entsprechenden Säure, hier gezeigt am Beispiel von Stärke [12]. Die MTO-basierte Oxidation von terminalen Alkoholen in Kohlenhydraten, eröffnet neue Perspektiven in der industriellen Anwendung. Eine Patentanmeldung ist erfolgt.

Gegenwärtig wird die Anwendungsmöglichkeit des neuen Katalysatorsystems im Bereich der Oxidation unterschiedlicher Kohlenhydrate und anderen Substraten basierend auf nachwachsenden Rohstoffen untersucht.

Weiterhin stellen wir noch eine neue effektive Syntheseroute zu Darstellung von Vanillin aus biologischen Abfallprodukten vor [13], die auf den in Forkat I entwickelten Verfahrensweisen basiert.

### **4. Literatur**

- [1] A. de Nooy, Dissertation Technische Universität Delft **1997**.
- [2] A. de Nooy, A.C. Besemer, H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 165.
- [3] A. de Nooy, A.C. Besemer, H. van Bekkum, *Carbohydr. Res.* **1995**, *269*, 89.
- [4] W.A. Herrmann, T. Weskamp, R.W. Fischer, *J. Mol. Catal.* **1999**, eingereicht zur Publikation.
- [5] M.F. Semmelhack, C.S. Chou, D.A. Cortés, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4492.
- [6] H. van Bekkum, A.C. Besemer, Carbohydrates in Europe, Carbohydrate Research Foundation (November **1995**) 16.

- [7] H. van Bekkum, A.E.J. de Nooy, A.C. Besemer, *Synthesis* **1996**, 1153.
- [8] W.A Herrmann, R.W. Fischer, M.U. Rauch, W. Scherer, *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 243.
- [9] W.A Herrmann, R.W. Fischer, D.W. Marz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1706.
- [10] G.M. Lampman, J. Andrews, W. Bratz, O. Hanssen, K. Kelley, D. Perry, A. Ridgeway, *J. Chem. Ed.* **1977**, 54, 776.
- [11] G. Williamson, *Chemistry in Britain* **1998**, 34, 18.
- [12] W.A. Herrmann, J.P. Zoller, R.W. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 581, 404.
- [13] W.A. Herrmann, J.P. Zoller, R.W. Fischer, *Tetrahedron Let.* **1999**, eingereicht zur Publikation.