

UNTERSUCHUNG DER PHOTOCHEMISCHEN OXYDATION DES CYKLOHEXANOLS I.

Von

Z. CSÚRÖS, J. MORGÓS und B. LOSONCZI

Lehrstuhl für Organisch-Chemische Technologie, Technische Universität,
Budapest

(Eingegangen am 30. November, 1965)

I. Literatur

Durch Oxydation des Cyclohexanols in der Dampf- oder in der flüssigen Phase können verschiedene, industriell wichtige organische Verbindungen hergestellt werden. Es kommen dabei verschiedene Oxydationsmittel — meistens in Gegenwart von Katalysatoren — zur Verwendung. Die wichtigeren Hinweise auf die bezügliche Fachliteratur finden sich in den Literaturangaben [1—29].

Mit der photochemischen Oxydation des Cyclohexanols befassen sich nur wenige Publikationen.

Nach dem USA-Patent der Firma Du Pont [31] werden sekundäre Alkohole in Gegenwart von TiO_2 als Katalysator durch Einwirkung von UV-Strahlen mit molekularem Sauerstoff zu Wasserstoffperoxyd und Carbonylverbindungen oxydiert. Das Patent beschreibt die Oxydation des Isopropylalkohols in flüssiger Phase. Es wird bemerkt, daß sich Cyclohexanol ähnlich verhält.

BROWN, ANDERSON und SCHWEITZER [32] erhielten durch Oxydation des Cyclohexanols mit Sauerstoff in flüssiger Phase bei UV-Bestrahlung in Gegenwart von 2—5% CaCO_3 und 1% Benzoin verschiedene organische Peroxyde. Auf die photochemische Aktivierung der Oxydation des Cyclohexanols ohne Anwendung eines Initiators schlossen wir zunächst aus der Mitteilung von LAUSCHNER und PFORDTE [30]. Sie stellten fest, daß Cyclohexanol in Stickstoffatmosphäre und unter UV-Bestrahlung, zum Sieden erhitzt, nach 50 Stunden zu 6,6'-Dihydrobicyclohexanol dehydrogeniert wird. Andere Forscher beobachteten ebenfalls die Abspaltung von Wasserstoff bei photochemischen Reaktionen, der an α -stellige Kohlenstoffatome primärer und sekundärer Alkohole gebunden ist.

SYMONS und TOWNSEND [35, 36], SYMONS, TOWNSEND und GIBSON [37], FUJIMOTO und INGREM [38] sowie SYMONS [39] beobachteten ähnliche Reaktionen bei der Photolyse der alkoholischen Lösung des Wasserstoffperoxyds. SYMONS [39] teilt — ohne Angabe der Literaturquelle — mit, daß Ähnliches

auch bei der Bestrahlung der alkoholischen Lösung des Chlordioxyds festgestellt wurde. Da die UV-Adsorption des Alkohols nur minimal ist, kann von einer unmittelbaren photochemischen Zersetzung nicht die Rede sein. Obige Verfasser versuchen die Erscheinung auf zwei Ursachen zurückzuführen, u. zw. erstens auf das bei der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds entstehende »heiße« OH, zweitens auf die radikalbildende Wirkung des im Alkohol in minimaler Menge stets vorhandenen — und durch UV-Strahlen aktivierten — Sauerstoffes.

II. Experimenteller Teil

Unsere Untersuchung galt der Frage der photochemischen Initiierbarkeit der Oxydation des Cyklohexanols in der flüssigen Phase, wobei wir weder Lösungsmittel noch einen Initiator verwendeten. Soweit wir wissen, findet sich in der Literatur kein Referat über ähnliche Versuche.

1. Die Versuchsapparatur (Abb. 1)

Als Reaktor verwendeten wir einen 100 ml Quarzkolben (*d*). Die aus dem Freien eingesaugte Luft wird durch ein mit Glaswolle gefülltes Filter (*a*), ein Differentialmanometer (*c*) und zur feineren Zerteilung der Luft durch ein eingeschlifenes Glasfilter *G1* von unten in den Reaktor eingeleitet. Zur Regulierung des Luftstromes dient der Dreiweghahn (*b*). Zur Aufnahme des Heizkörpers und des Thermoelementes befinden sich an beiden Seiten des Reaktor-aufsatzes zwei eingeschmolzene Glasrohre. Am mittleren Teil des Aufsatzes wird ein eingeschlifener innerer Kühler bzw. ein Aktinometer eingesetzt. Letzterer

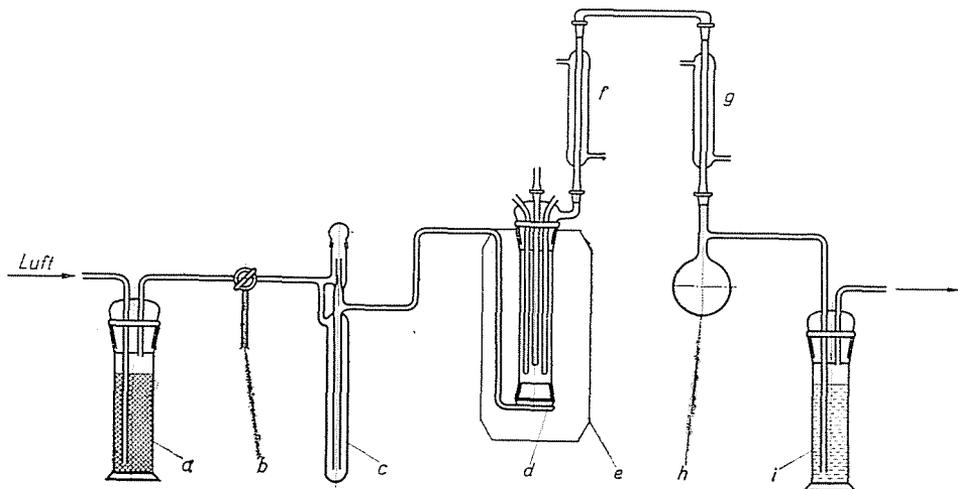


Abb. 1. Skizze des Apparates

ermöglicht die Messung der Änderung der Quantumaufnahme des Reaktionsgemisches. Er besteht aus einem am Ende eingeschmolzenen Quarzrohr. Seitlich am Aufsatz ist ein doppelwandiger eingeschliffener Rückflußkühler (*f*) angebracht. Zur Verhinderung eines eventuellen Substanzverlustes infolge Übertritts wurde an den Rückflußkühler ein vertikal absteigender Kühler (*g*), eine Vorlage (*b*) und eine mit Wasser gefüllte Gaswaschflasche (*i*) angeschlossen.

Der Apparat wird durch einen etwa 15 cm langen Heizkörper aus Chromnickel-Widerstandsdraht von etwa 3,5 mm Durchmesser geheizt, dessen Leistung je nach der Stärke des Heizstromes 35–40 W beträgt. Die Stromstärke wird durch einen Toroidtransformator reguliert. Zur Temperaturmessung dient ein Thermoelement aus Eisenkonstantan, zur Stabilisierung der Temperatur (+ 2° C) ein Thermoregulator. An das Thermoelement ist ein Instrument zum Ablesen der Temperatur angeschlossen. Als Strahlenquelle wird die sonst ärztlichen Zwecken dienende Niederdruck-Quecksilberdampfampe des MIM verwendet. Ihre Leistung beträgt 800 W. Zur Erhöhung der Leistung brachten wir hinter dem Reaktor einen aus Aluminium angefertigten Schirm (*e*) an, der genau der Lampenglocke angepaßt war. Die innere Fläche des Schirms erhielt einen Überzug aus einer Suspension von Magnesiumoxyd in der acetonischen Lösung von Polyvinylalkohol. Die so geschaffene Fläche besitzt ein Reflexionsvermögen von 95%. Der Schirm ist so ausgebildet, daß bei seiner Anwendung der Abstand zwischen Lampe und Reflektor konstant bleibt.

2. Versuchsmethodik

In dem mit Aceton dreimal gewaschenen und getrockneten Reaktor wurden 75 g (80 ml, 0,75 Mol) Cyklohexanol eingewogen. Das Cyklohexanol wurde mit der elektrischen Heizung auf die entsprechende Temperatur (außer den methodischen Versuchen stets auf 100° C) erwärmt. Nach Erhitzung auf die gewünschte Temperatur wurde ein Luftstrom eingeblasen. Die Luftmenge betrug 0,88 l/min. Das ist die maximale Luftmenge, die ohne Überlaufen des Reaktionsgemisches durchgeleitet werden kann. Nach Anlassen des Luftstromes wurde die Strahlungsquelle eingeschaltet und mit der Bestrahlung begonnen. Zu Beginn der Reaktion und danach stündlich wurde je eine Probe von 1 ml entnommen, diese mit Methanol in einem Normalkolben zu 15 ml verdünnt. Diese Lösung verwendeten wir zu den Untersuchungen.

Das Reaktionsgemisch wurde auf Peroxyd, Keton und Säure geprüft. Die erhaltenen Werte drückten wir, auf die Einwage bezogen, in Prozenten aus (-O-O Gruppe, Cyklohexanon, bzw. COOH-Gruppe). Den Gehalt an Peroxyd bzw. an Säure berechneten wir auf die charakteristischen Atomgruppen und nicht auf bestimmte Verbindungen bezogen, da anzunehmen ist, daß in der Reaktion verschiedene Perverbindungen und Carbonsäuren entstehen, deren qualitative Prüfung wir in den demnächst folgenden Untersuchungen vor-

zunehmen gedenken. Die analytische Bestimmung des Peroxyds erfolgte nach VOGEL ([33], die des Cyklohexanons nach MITCHELL [34]. Den Säuregehalt titrierten wir mit 0,5 normaler methanolischer Natronlauge in Gegenwart von Phenolphthalein. Bei Bestimmung des Cyklohexanons wurden die Proben 15 Minuten bei Zimmertemperatur stehen gelassen und erst dann titriert. Während dieser Zeit reagieren nach unseren methodischen Versuchen 92—94% des Cyklohexanons und die anwesenden Carbonsäuren stören die Bestimmung nicht. Der Fehler wird bei der Berechnung der Titrierergebnisse in Betracht gezogen.

3. Angewandte Reagentien

Cyklohexanol: Merck p. a. Sp. 160,5° C. (Lit. 160,5° C)

Hydroxylaminchlorhydrat: Finomvegyszer KTSz p. a.

Die 1%ige Lösung hat den Vorschriften gemäß ein $p_H = 2$.

Methanol: Chinoin p. a. Sp. 64° C. (Lit. 64,5° C)

Eisessig: Chinoin p. a. Sp. 119° C. (Lit. 118,1° C).

Natriumhydroxid: Reanal p. a.

Natriumthiosulfat: Reanal p. a.

Kaliumjodid: Reanal p. a.

III. Beschreibung und Auswertung der Versuche

Am Anfang unserer Versuche standen methodische Untersuchungen zur Bestimmung jener Temperatur, bei der unter Anwendung von Luft als Oxydationsmittel die Oxydation während der Bestrahlung eintritt. Zwischen 50 und 75° C konnte keine Oxydation wahrgenommen werden. Bei 100° C erfolgte eine gut beobachtbare Oxydationsreaktion.

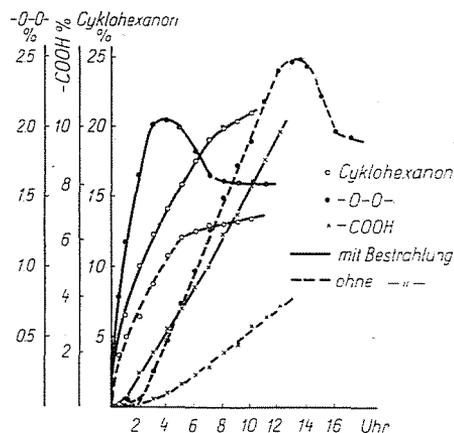


Abb. 2. Bildung der Reaktionsprodukte als Funktion der Zeit

In der ersten Versuchsreihe (*Abb. 2*) untersuchten wir in je 6 Parallelversuchen bei UV-Bestrahlung und 100° C das zeitabhängige Entstehen von Peroxyd, Cyklohexanon und sauren Substanzen oder der Substanzen (letztere wurden bei unseren methodischen Untersuchungen beobachtet). Da bei 100° C auch eine thermische Oxydation des Cyklohexanols anzunehmen war, führten wir in der zweiten Versuchsreihe ebenfalls je 6 Parallelversuche

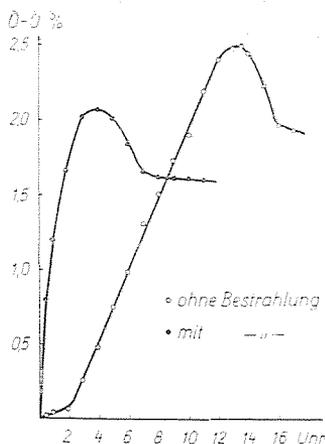


Abb. 3. Bildung des Peroxyds als Funktion der Zeit

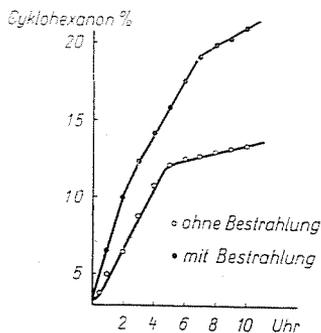


Abb. 4. Bildung des Cyklohexanons als Funktion der Zeit

ohne Bestrahlung bei Tageslicht durch. Auch in diesem Falle konnte eine Oxydation festgestellt werden (*Abb. 3*). Wir wiederholten dann die zweite Versuchsreihe bei gänzlichem Ausschluß des Lichtes. Das Ziel dieser Versuchsreihe war die Beseitigung einer eventuellen initiierenden Wirkung des Tageslichtes. Es konnte kein Unterschied zwischen den bei Tageslicht und bei Lichtausschluß ausgeführten Versuchen festgestellt werden. Aus den Kurven der ersten Abbildung ist ersichtlich, daß die UV-Bestrahlung die Luftoxydation des Cyklohexanols beschleunigt. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen spielen sich zwei parallele Reaktionen, eine thermische und eine photochemische ab.

Aus der Untersuchung der mit und der ohne Bestrahlung entstehenden Substanzen folgt, daß die Peroxydbildung (*Abb. 3*) ohne Bestrahlung erst nach einer Induktionsperiode von 2 Stunden eintritt. Danach steigt der Peroxyd-gehalt des Reaktionsgemisches etwa 13,5 Stunden lang (2,5%). Hier erreicht der Peroxyd-gehalt ein Maximum, um in den folgenden 2 Stunden auf 1,93% abzusinken und dann konstant zu bleiben. Bei Versuchen unter Bestrahlung war eine Induktionsperiode nicht wahrnehmbar. Hier stieg der Peroxyd-gehalt in den ersten 4 Stunden an, doch war die Zunahme nicht gleichmäßig. Die je

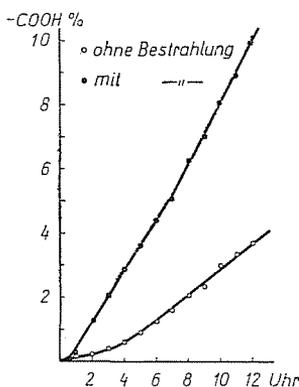


Abb. 5. Bildung saurer Substanzen als Funktion der Zeit

Stunde entstehende Peroxydmenge nimmt bis zum Erreichen des Maximums ab. Der maximale Peroxyd-gehalt ist 2,07%; er sinkt in den folgenden drei Stunden auf 1,61–1,60% ab und bleibt dann konstant.

Der Vergleich der Versuchsergebnisse zeigt, daß die Bestrahlung die Anhäufung des Peroxyds im Reaktionsgemisch durch Bildung reaktionsfähiger Radikale oder aktivierter Moleküle beschleunigt. Die Induktionsperiode verschwindet, und die Geschwindigkeit der Peroxydbildung nimmt — wenn auch nur in geringen Maße — zu. Die Bestrahlung besitzt neben der aktivierenden, auch eine das Peroxyd zersetzende Wirkung. Hierauf verweist die Tatsache, daß bei Bestrahlung die maximale und die konstante Peroxydkonzentration geringer ist als bei der thermischen Reaktion. Die Bildung des Cyclohexanons (*Abb. 4*) geht ohne Bestrahlung wesentlich langsamer vor sich als mit Bestrahlung. Wird Cyclohexanol nur thermisch oxydiert, nimmt die Menge des Cyclohexanons um 2,4%/Stunde zu. Dann nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab und es entstehen nur 0,2–0,3% Cyclohexanon je Stunde. Bei Bestrahlung lassen sich deutlich drei Abschnitte der Entstehung des Cyclohexanons unterscheiden. Der erste dauert zwei Stunden, weist eine relativ hohe Reaktions-

geschwindigkeit auf (3,5%/St.). Hierauf folgt eine »langsamere« Periode von fünf Stunden (2,5%/St.), und schließlich wird die Entstehungsgeschwindigkeit stabil (1%/St.). Da wir bei nur thermischer Reaktion zwischen der Entstehung des Peroxyds und des Cyklohexanons keinen eindeutigen Zusammenhang gefunden haben, folgt aus dem Vergleich dieser Feststellungen mit denen der Peroxydbildung, daß sich die beiden Vorgänge wahrscheinlich nicht nacheinander, sondern nebeneinander abspielen, oder daß das eine der sich bildenden Peroxyde eine labile Verbindung ist, deren Zersetzung zur Entstehung von Cyklohexanon und anderen stabileren Peroxyden führt. Die so entstehenden Peroxyde spielen unter den gegebenen Umständen bei der Entstehung des Cyklohexanons keine Rolle.

Bei Bestrahlung ändert sich das Bild. Hier fallen die drei unterscheidbaren Abschnitte der Cyklohexanonbildung mit den steigenden und sinkenden Abschnitten, wie sie sich an der die Peroxydbildung darstellenden Kurve unterscheiden lassen, bzw. mit dem den konstanten Wert zeigenden Abschnitt zeitlich zusammen. Zwischen der Änderung in der Menge des entstandenen Cyklohexanons und des Peroxyds ist also ein gut verfolgbarer Zusammenhang festzustellen. Diese Erscheinung kann verschieden interpretiert werden. Am einfachsten ist die Annahme, daß unter der Einwirkung der Bestrahlung auch das supponierte stabilere Peroxyd unter Bildung von Cyklohexanon zersetzt wird. Durch Bestrahlung können mehrere labile oder in der thermischen Reaktion nicht entstehende Peroxyverbindungen entstehen, die unter Zersetzung oder weiterer Oxydation Cyklohexanon bilden. Möglich — obzwar am wenigsten wahrscheinlich — ist es auch, daß der Zusammenhang zwischen der Entstehung der beiden Verbindungen nur scheinbar ist. Cyklohexanon kann nämlich photochemisch zersetzt werden und die drei bei der Entstehung der Verbindungen unterscheidbaren Abschnitte können die Folge zunehmender photochemischer Zersetzung sein, die durch die steigende Konzentration verursacht wird.

Im Verlauf der Oxydation entsteht auch eine saure Substanz (*Abb. 5*). Ihre Bildung zeigt bei der thermischen wie auch bei der photochemischen Reaktion eine Induktionsperiode. Diese dauert bei Belichtung eine Stunde, beim thermischen Vorgang drei Stunden. Die Entstehungsgeschwindigkeit der Säure ist bei Bestrahlung 1%/Stunde, ohne Bestrahlung 0,3—0,4%/Stunde. Vergleichen wir die Zeitpunkte der eben beginnenden Bildung des Peroxyds und der sauren Substanz, zeigt sich, daß die Säure stets eine Stunde nach dem Peroxyd zu entstehen beginnt. Dies läßt sich damit erklären, daß die Säure parallel mit einem der Peroxyde entsteht oder daß die Säure ein Zersetzungs- oder Oxydationsprodukt einer der anwesenden Peroxyde ist. Schließlich kann auch angenommen werden, daß die Säure als Produkt der Peroxyd-Cyklohexanon-Reaktion anfällt, obzwar diese Annahme im Widerspruch zu der Kurve steht, die die Änderung der Menge des Cyklohexanons darstellt.

IV. Zusammenfassung

Wir untersuchten die Photoinitiiierbarkeit der Oxydation des Cyclohexanols in flüssiger Phase mit Luft als Oxydationsmittel. Die Versuche hatten folgende Ergebnisse:

1. Die Oxydation des Cyclohexanols läßt sich auch ohne Initiator durch UV-Bestrahlung einleiten.

2. Bei Anwendung von Luft als Oxydationsmittel kann die Erscheinung bei 100° C beobachtet werden. Bei dieser Temperatur tritt neben der Photooxydation auch ein thermische Oxydation auf.

3. Im Verlaufe der Oxydation entstehen Peroxyd, Cyclohexanon und Säure. Zwischen der Entstehung des Peroxyds und der Säure kann sowohl bei der thermischen als auch bei der photochemischen Reaktion ein Zusammenhang angenommen werden. Ein Zusammenhang zwischen der Bildung des Peroxyds und des Cyclohexanons läßt sich nur bei Bestrahlung vermuten.

Die kinetische Kurve zeigt, daß zwischen der Entstehung des Cyclohexanons und der Säure ein Zusammenhang bei keiner der beiden Reaktionen wahrscheinlich ist.

Unsere weiteren Untersuchungen zielen darauf ab, die Abhängigkeit der Reaktion von der Sauerstoffkonzentration, von der Temperatur und von der Quantumaufnahme zu klären. Danach wollen wir die bei der Reaktion entstehenden Verbindungen identifizieren sowie die Reihenfolge ihrer Entstehung und die Kinetik ihrer Zersetzung prüfen.

Literatur

1. I. G. LEUNA: B.I.O.S. Rep. 743 (1952).
2. I. G. LEUNA: A.P. 2 338 445 (1940).
3. I. G. LEUNA: D.R.P. 743 604 (1940).
4. DU PONT: A.P. 2 015 751 (1934).
5. DU PONT: A.P. 2 285 914 (1940).
6. WINGFOOT CORP.: A.P. 2 218 457 (1937).
7. FAUCONAU, L.: C.R. hebd. Séances Acad. Sci. **203** (1936).
8. TREIBS, A.: Ber. **60**, 2399 (1927).
9. KAWAMOTO, K.: Nippon Kagaku Zasshi. **80**, 618 (1959); Chem. Abstr. **55**, 3642c (1961).
10. GRIGNARD, V., MINGASSON, G.: C.R. hebd. Séances Acad. Sci., **185**, 1553 (1957).
11. CLAES, F., JUNGERS, J. C.: Bull. Soc. Chim. France. **52**, 1167 (1958).
12. AGROMOW, A. E., MAKSIMOWA, M. P.: Westnik Moskow. Univ. Ser. Khim., **16**, No. 4, 64 (1961).
13. BALANDIN, A. A.: Iswest. Akad. Nauk SSSR. Otd. Him. Nauk, **33**, 787 (1960).
14. PRATT, E. F.: J. Org. Chem. **26**, 2973 (1961).
15. BALANDIN, A. A.: Iswest. Akad. Nauk SSSR. Otd. Him. Nauk, **33**, 614 (1960).
16. WATERS, W. A., JULIAN, K.: J. Chem. Soc., **1962**, 818.
17. LITTLER, J. S., WATERS, W. A.: J. Chem. Soc. **1959**, 4046.
18. LITTLER, J. S., MALLET, J. A., WATERS, W. A.: J. Chem. Soc., **1960**, 2761.
19. BALANDIN, A. A., KUHINA, A. J.: Isw. Akad. Nauk SSSR, Otd. Him. Nauk, **35**, 574 (1962).
20. WITT, S. W., MARTINOWKA, N. S.: Isw. Akad. Nauk SSSR, Otd. Him. Nauk, **35**, 1125 (1962).
21. SNEEDEN, R. P. A., TURNER, R. B.: J. Am. Chem. Soc. **77**, 190 (1955).
22. BARKER, J. R. L., OVEREND, W. G.: Chem. Ind., **1961**, 558 (London).
23. APPEL, H. H., NAGAI, Y.: Scientia, **26**, 37 (1959); Chem. Abstr. **56**, 5807i (1962).
24. DENISOW, E. T., HARITONOW, W. W.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **132**, 595 (1960).
25. DENISOW, E. T.: Katalis i Kinetika, **4**, 53 (1963).
26. DENISOW, E. T., KARATINOW, N. T.: Isw. Akad. Nauk SSSR, Otd. Him. Nauk, **36**, 2222 (1963).
27. ODAIRA, Y., MORIMOTO, S., YAMAMOTO, H., TSUTSUMI, S.: Kogyo Kagaku Zasshi, **64**, 457 (1961); Chem. Abstr., **57**, 4218d (1962).
28. LJUBJANTISKI, I. J., MINTARI, R. W.: Him. Prom., **1960**, 259.
29. BEREZIN, I. W., DENISOW, E. T., SAWEROWA, S. N.: Schurn. Prikl. Him., **32**, 888 (1959).
30. LAUSCHNER, G., PFORDTE, K.: Ann. **619**, 1 (1958).
31. DU PONT: Am. P. 2 910 459 (1943).
32. BROWN, N., ANDERSON, A. W., SCHWEITZER, C. E.: J. Am. Chem. Soc. **77**, 1756 (1955).
33. VOGEL, A. J.: The Text-book of Practical Organic Chemistry. London, Longmans-Green and Co. New York, Toronto, 1956. pp. 808.

34. MITCHELL, J., KOLTHOFF, J. M., PROSKAUER, E. S., WEISSBERGER, A.: *Organic Analysis I.* London, Interscience, 1952. pp. 259.
35. SYMONS, M. C. R., TOWNSEND, M. G.: *J. Chem. Soc.*, 263 (1959).
36. SYMONS, M. C. R., TOWNSEND, M. G.: *J. Chem. Phys.*, **25**, 1299 (1957).
37. SYMONS, M. C. R., TOWNSEND, M. G., GIBSON, J. F.: *J. Chem. Soc.*, 269 (1959).
38. FUJIMOTO, M., INGRAM, D. J. E.: *Mol. Phys.*, **23**, 521 (1955).
39. SYMONS, M. C. R.: *Photolysis of Hydrogen Peroxide.* Edwards, U. O: *Peroxid Reaction Mechanisms.* London, Interscience, 1962. pp. 137.

Prof. Dr. Zoltán Csűrös
Dr. Jenő Morgós
Dr. Béla Losonczi

} Budapest XI. Műegyetem rkp. 3. Ungarn.