

"Selektive Oxidationsreaktionen mit molekularem Sauerstoff in komprimiertem Kohlendioxid"

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des
akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Nils Theyssen

aus Dortmund

Berichter: Universitätsprofessor Dr. Walter Leitner
Universitätsprofessor Dr. Carsten Bolm

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 2003

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Der präparative Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Zeitraum von August 2000 bis Januar 2003 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. W. Leitner angefertigt.

Mein herzlicher Dank gilt meinem Doktorvater

Herrn Prof. Dr. Walter Leitner

für das in mich gesetzte Vertrauen, die große Freiheit bei der Auswahl und Bearbeitung der Forschungsinhalte, die vielen lehrreichen und anregenden Gespräche, die hervorragenden Arbeitsbedingungen, die Ermöglichung zahlreicher Konferenzbesuche und die zum Glück unvermeidbare deutliche Erweiterung meiner englischsprachigen Kommunikationsfähigkeiten in unserer stark international geprägten Arbeitsgruppe.

Dem ehemaligen geschäftsführenden Direktor des Max-Planck-Institutes für Kohlenforschung

Herrn Prof. Dr. Manfred T. Reetz

danke ich für die Aufnahme an das Institut.

Ich bedanke mich bei

Herrn Prof. Dr. Carsten Bolm

für die Übernahme des Korreferates.

Ich bedanke mich bei

Herrn Prof. Dr. Marcel Liauw

für die Durchsicht meiner Arbeit und seine Bereitschaft als dritter Prüfer zu fungieren.

Mein aufrichtiger Dank gilt den Leitern und Mitarbeitern der analytischen Abteilungen des Max-Planck-Institutes für Kohlenforschung sowie den Mitarbeitern in den Serviceabteilungen Feinmechanik, Glasbläserei, Lager, Computerabteilung, Buchbinderei, Schlosserei und Schreinerei.

Folgenden namentlich aufgeführten Personen bin ich zu besonderem Dank verpflichtet:

Frau Rosentreter (Gaschromatographie) danke ich für die Durchführung und Peak-Auswertung nahezu aller GC-Analysen.

Knut Gräfenstein (Feinmechanik) danke ich für das Anfertigen vieler Metallbauteile in durchweg beeindruckender Qualität.

Dr. Zhenshan Hou (AK Leitner) danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei mehreren Oxidationsexperimenten, die gute Zusammenarbeit und zahlreiche Horizont-erweiternde Gespräche.

Axel Brinkmann (Technikum) danke ich für sein spontanes Engagement bei der Beschaffung von benötigtem Laborequipment, die tatkräftige Unterstützung bei den Phosgenierungsreaktionen und die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Herrn Günther Lüder (Technikum) danke ich für die stete Hilfsbereitschaft bei allen aufkommenden Problemen der Hochdrucktechnologie sowie für viele nützliche Tipps.

Alfred Deege und **Georg Breitenbruch** (HPLC-Abteilung) danke ich für die großzügige Hilfsbereitschaft bei Problemen und Fragen zu Hochdruckfördersystemen.

Dr. Mary McCarthy (AK Leitner) danke ich für die Korrekturen und Verbesserungsvorschläge zahlreicher in englischer Sprache abgefasster Texte.

Herrn Stoffels und **Herrn Reissig** (Präparative Gaschromatographie) danke ich für die chromatographische Feinreinigung einiger Edukte sowie der Isolierung gebildeter Oxidationsprodukte.

Meinem Vater **Arnd Theyssen** danke ich für die sehr sorgfältige Korrektur der Rohversion dieser Arbeit hinsichtlich Rechtsschreib- und Grammatikfehlern.

Holger Ahrenberg, Dr. Karsten Beck, Axel Brinkmann, Dr. Stefan Busch, Dr. Jan Cermak, Wilm Eickelberg, Dr. Giancarlo Franciò, Daniela Giunta, Dr. Zhenshan Hou, Edo Janssen, Christoph Kiener, Dr. Peter Kolb, Herrn Günther Lüder, Dr. Mary McCarthy, Evelyn Roskamp, Maurizio Solinas, Dr. Heike Stemmer, Marc-Andre Schneider, Dr. Nathalie Tanchoux, Prof. Dr. Yuki Taniguchi, Wolfgang Wiesenhöfer, Lars Winkel und Klaus Wittmann danke ich für die schöne gemeinsame Zeit und die gute Zusammenarbeit.

*Meinen wundervollen Eltern
Dagmar und Arnd Theyssen
in Dankbarkeit gewidmet*

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	V
Schemataverzeichnis.....	VII
Tabellenverzeichnis	IX
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	X
Nummerierung der Verbindungen.....	XII
1 EINLEITUNG	1
1.1 Hintergrund und Prinzipien der Nachhaltigen Synthesechemie	1
1.2 Charakteristika überkritischer Fluide	3
1.3 Überkritisches Kohlendioxid als Reaktionsmedium für Oxidationsreaktionen.....	8
1.4 Problemstellung und Zielsetzung.....	9
2 UNTERSUCHUNGEN ZUR KATALYTISCHEN CARBONAT- SYNTHESE AUS ALKENEN, O₂ UND ALDEHYDEN.....	10
2.1 Industrielle Bedeutung organischer Carbonate	10
2.2 Forschungsentwicklungen in der Synthese aliphatischer Carbonate aus Epoxiden und Kohlendioxid.....	11
2.3 Zielsetzung dieser Studie	12
2.4 Voruntersuchungen.....	13
2.5 Versuche zur Mn-salen-katalysierten Epoxidierung / Polycarbonat-Bildung.....	14
2.6 Versuche zur Zink katalysierten Polycarbonat-Synthese.....	20
2.7 Versuche zur Cr-salen-katalysierten Polycarbonat-Synthese	23
3 SELEKTIVE OXIDATIONEN VON ALKANEN MIT MOLE- KULAREM SAUERSTOFF IN KOMPRIMIERTEM KOHLENDIOXID	26
3.1 Hintergrund dieser Untersuchung aus dem Blickwinkel industrieller Verfahren.....	26
3.2 Notwendigkeit der Sauerstoffaktivierung	32
3.3 Alkanoxidationen in der Natur	34

3.4	Coreduktantien für die Alkanoxidation	36
3.5	Vorstellung der Modellreaktion.....	38
3.6	Beschreibung der Arbeitsmethodik.....	40
3.7	Optimierung der Reaktionsbedingungen.....	43
3.7.1	Einfluss ausgewählter Reaktionsparameter.....	43
3.7.2	Versuche zur Steigerung der Cyclooctanon-Ausbeute durch Additiveinsatz	46
3.7.2.1	Cyclooctan-Oxidation unter Zusatz von Ethylen	46
3.7.2.2	Cyclooctan-Oxidation unter Zusatz katalytischer Mengen an <i>N</i> -Hydroxy-phthalimid oder <i>N</i> -Hydroxy-succinimid.....	47
3.8	Diskussion der Temperatur- und Dichte-Abhängigkeit	49
3.9	Diskussion der Produktselektivität.....	52
3.10	Oxidation ausgewählter Alkane und Alkylaromaten.....	55
3.11	Mechanistische Aspekte.....	58
3.12	Folgereaktionen durch <i>Baeyer-Villiger-Oxidationen</i>	65
3.13	Untersuchungen zum Einfluss der Edeltstahlwände des Reaktors.....	68
3.13.1	Hinweise für eine initiiierende Wirkung	68
3.13.2	Hinweise für eine heterogene Initiierung	73
3.14	Vergleich der Eignung von CO₂, N₂ und Ar unter Reaktionsbedingungen	77
4	ZUSAMMENFASSUNG.....	81
5	EXPERIMENTELLER TEIL	86
5.1	Allgemeines	86
5.1.1	Vorsichtsmaßnahmen zur Sicherheit.....	86
5.1.2	Allgemeine Arbeitsweisen	86
5.1.3	Verwendete Chemikalien	87
5.1.3.1	Lösungsmittel und Gase.....	87
5.1.3.2	Flüssige und feste Reagenzien	87
5.2	Analytische Methoden.....	89
5.2.1	AtomAbsorptions-Spektroskopie / Elementaranalyse.....	89
5.2.2	Analytische Gaschromatographie	89
5.2.3	Präparative Gaschromatographie	91
5.2.4	Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)	91
5.2.5	Infrarotspektroskopie	91
5.2.5.1	Transmissionsmessungen.....	91

5.2.5.2	ATR-FT-IR-Spektroskopie (<i>Attenuated Total Reflection</i>).....	91
5.2.6	Massenspektrometrie.....	92
5.2.7	NMR-Spektroskopie	92
5.2.7.1	¹ H-NMR-Spektroskopie	92
5.2.7.2	¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektroskopie.....	93
5.3	Beschreibung der Hochdruckreaktoren.....	93
5.4	Katalytische Polycarbonatsynthese	96
5.4.1	Synthese von Referenzmaterialien für den Nachweis von Indenpolycarbonat	96
5.4.1.1	Synthese von Indenoxid	96
5.4.1.2	Synthese von <i>trans</i> -2-Formyloxyl-1-indanol	97
5.4.1.3	Synthese von <i>cis</i> -1,2-Indandiol	97
5.4.1.4	Synthese von <i>trans</i> -1,2-Indandiol	97
5.4.1.5	Durchführung der Phosgenierungsreaktionen	98
5.4.2	Charakterisierung der Referenzmaterialien mittels GC-FID-MS-Kopplung	100
5.4.3	Versuche zur katalytischen Synthese von poly-1,2-Dihydroxy-indancarboxat	101
5.4.3.1	Allgemeine Versuchsdurchführung.....	101
5.4.3.2	Online-GC-FID-MS-Messung	101
5.4.3.3	Online-ATR-FT-IR-Messungen.....	101
5.4.3.4	Identifizierte Oxidationsprodukte mittels GC-FID-MS-Kopplung	102
5.4.3.5	Durchführung des alkalischen Diolaufschlusses.....	103
5.4.4	Versuche zur katalytischen Synthese von poly-1,2-Dihydroxy-ethylbenzol-carboxat	103
5.4.4.1	Allgemeine Versuchsdurchführung.....	103
5.4.4.2	Identifizierte Oxidationsprodukte mittels GC-FID-MS-Kopplung	103
5.4.5	Versuche zur katalytischen Synthese von poly-1,2-Dihydroxy-tetralincarboxat.....	103
5.4.5.1	Allgemeine Versuchsdurchführung.....	103
5.4.5.2	Identifizierte Oxidationsprodukte mittels GC-FID-MS-Kopplung.....	105
5.4.6	Untersuchung des Einflusses von Pivalinsäure, Pivalinsäure-methylester und O ₂ auf die katalytische Polycarbonatsynthese aus Cyclohexenoxid und scCO ₂	106
5.4.6.1	Referenz-Experiment	106
5.4.6.2	Untersuchung des Einflusses von Pivalinsäure	107
5.4.6.3	Untersuchung des Einflusses von Pivalinsäuremethylester	107
5.4.6.4	Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff	107
5.4.7	Versuch der katalytischen Polycarbonatsynthese unter zweistufiger Prozessführung.....	107
5.4.7.1	Durchführung	107
5.4.7.2	Analytische Charakterisierung	108
5.5	Alkanoxidation	109

5.5.1	Allgemeine Versuchsdurchführung.....	109
5.5.1.1	Dosierung der Reaktanden und Additive	109
5.5.1.2	Bestimmung der notwendigen Reaktionszeit	110
5.5.1.3	Aufarbeitung	111
5.5.1.4	Generelle Probenvorbereitung und Auswertungs-Verfahren der GC-Analyse	111
5.5.1.5	GC-MS-Charakterisierung der Oxidationsprodukte	112
5.5.1.6	Iodometrische Bestimmung des Peroxidgehalts.....	115
5.5.2	Steigerung der Cyclooctanon-Ausbeute mit Hilfe der 3D- Simplex-Optimierung	116
5.5.2.1	Beschreibung der Methodik	116
5.5.2.2	Numerische Darstellung der Optimierung	117
5.5.3	Versuche unter Anwendung spezieller Methodiken	118
5.5.3.1	Durchführung der Cyclooctan-Oxidation unter Zudosierung des Acetaldehyds mit Hilfe einer HPLC-Pumpe.....	118
5.5.3.2	Durchführung der Cyclooctan-/Cyclooctanol-Oxidation mit Peressigsäure.....	118
5.5.3.3	Durchführung der Cyclooctan-Oxidation unter Zusatz von Ethylen	119
5.5.3.4	Durchführung der Cyclooctan-Oxidation unter Zusatz von NHPI oder NHSI	119
5.5.4	Verwendete Arbeitsmethodiken zur Aufnahme von Reaktionsprofilen	119
5.5.4.1	Experimente zur Untersuchung des Edelstahl-Einflusses	120
5.5.4.2	Experimente zur Untersuchung homo- oder heterogener Initiierung.....	121
5.5.4.3	Vergleich der Inertgas-Eignung von Kohlendioxid, Stickstoff und Argon.....	121
Literaturverzeichnis		123
Anhang.....		i

Abbildungsverzeichnis

1 Einleitung

Abbildung 1.	Phasendiagramm (pT-Diagramm) des reinen Kohlendioxids.....	3
Abbildung 2.	Die Dichte von reinem CO ₂ als Funktion des Drucks und der Temperatur.....	5
Abbildung 3.	Kritische Daten einiger Reinstoffe.....	6
Abbildung 4.	Dielektrizitätskonstanten verschiedener überkritischer Fluide.....	7
Abbildung 5.	Löslichkeitsvergleich verschiedener funktioneller Gruppen in scCO ₂	7

2 Katalytische Carbonatsynthese

Abbildung 6.	Untersuchung verschiedener Fällungsmittel.....	16
Abbildung 7.	Einfluss von Mehrfachfällungen auf den Monomergehalt des Niederschlags.....	17
Abbildung 8.	Versuch der Abtrennung monomolekularer Bestandteile im Hochvakuum.....	17
Abbildung 9.	Stoffbilanz bzgl. der Bildung organischer Carbonate.....	18
Abbildung 10.	Online-ATR-FT-IR-Spektrum des Carbonylschwingungsbereichs.....	19
Abbildung 11.	Zeitaufgelöste Bandenintensität der Carbonyl-schwingungsbande bei 1721 cm ⁻¹	19
Abbildung 12.	Indenoxidation: Monomerelektivitäten unter online- und offline-Bedingungen.....	20
Abbildung 13.	Stöchiometrische Zusammensetzung des <i>Beckman</i> -Katalysators.....	21
Abbildung 14.	IR online Spektren der Reaktionsgemische mit und ohne Zusatz von 0.1 Äquivalenten Pivalinsäure nach einer Reaktionszeit von 60 min.....	22
Abbildung 15.	Valenzstrukturformel des eingesetzten Cr-salen-Katalysators.....	23
Abbildung 16.	GC-online-Messung zur Umsatzabschätzung der Epoxidierung des Cyclohexens ...	24

3 Alkanoxidation

Abbildung 17.	Reaktivität molekularer Sauerstoffspezies.....	32
Abbildung 18.	Verwendeter Edelstahlreaktor.....	40
Abbildung 19.	Zeitaufgelöstes online ATR-FT-IR-Spektrum der Carbonylstreckschwingungs-Region im Anfangsstadium der Reaktion.....	41
Abbildung 20.	Bandenprofil zur verlässlichen Abschätzung der notwendigen Reaktionszeit.....	42
Abbildung 21.	Bandenprofil Carbonyl-Streck-Schwingung am Ende der Reaktion.....	42
Abbildung 22.	Ergebnisse der 3D-Simplex-Optimierung.....	44
Abbildung 23.	Bereiche der Explosionsgrenzen am Beispiel eines Gemischs aus Sauerstoff, Propan und Kohlendioxid oder Stickstoff als Inertgase.....	45

Abbildung 24.	Einfluss der CO ₂ -Dichte und der Reaktionstemperatur auf den Umsatz des Cyclooctans.....	46
Abbildung 25.	Schematische Darstellung des Phasenverhaltens als Funktion der CO ₂ -Dichte	51
Abbildung 26.	GC-Online Messung zur Umsatzbestimmung des Acetaldehyds bei einer CO ₂ -Dichte von 0.60 g ml ⁻¹ und einer Reaktionstemperatur von 52 °C	51
Abbildung 27.	¹³ C-NMR-Spektrum von 9-Oxabicyclo-(3.3.1)nonan-1-ol	53
Abbildung 28.	Ringspannung von Cycloalkanen als Funktion der Ringglieder-Zahl ¹²⁹	67
Abbildung 29.	Schnittzeichnung durch den ATR-Probenkopf	68
Abbildung 30.	Schema des Strahlengangs eines IR-ATR-Spektrometers	68
Abbildung 31.	Kontrolle der vollständigen Aldehydzugabe; Reaktionsprofil-Erfassung bei 1720 cm ⁻¹ ab dem Zeitpunkt t = 0 (O ₂ -Zugabe)	69
Abbildung 32.	Zeitaufgelöstes FT-IR online Spektrum im Carbonylschwingungsbereich des nicht modifizierten Reaktors im Anfangsstadium.....	70
Abbildung 33.	Zeitaufgelöstes FT-IR online Spektrum im Carbonylschwingungsbereich des Reaktors im Anfangsstadium unter Einbringung eines Glaseinsatzes	70
Abbildung 34.	Statistischer Vergleich der Induktionsperioden mit und ohne Einbringung eines Glaseinsatzes zur Variation der zugänglichen Edelstahl-Kontaktfläche.....	71
Abbildung 35.	Erhaltene Reaktionsprofile unter Variation der für die Reaktion zugänglichen Edelstahlkontaktfläche	72
Abbildung 36.	Detektierte Umsatzraten unter Variation der Edelstahlkontaktfläche.....	72
Abbildung 37.	Versuchsreihe zur Klärung homo- oder heterogener Initiierung	74
Abbildung 38.	Erhaltene Umsätze und Cyclooctanon-Ausbeuten in CO ₂ , Ar und N ₂ unter Wahl gleicher Fluidichten oder gleicher molarer Verhältnisse.....	77
Abbildung 39.	Darstellung der Reaktionsprofile in CO ₂ , N ₂ und Ar unter Wahl gleicher Fluidichten und gleicher molarer Verhältnisse	78
Abbildung 40.	<i>Dew-Point</i> -Messungen in den verschiedenen Reaktionsmedien zur Bestimmung der Gasphasenlöslichkeit des Acetaldehyds	79

5 Experimenteller Teil

Abbildung 41.	Schematische Darstellung für die Messanordnung einer GC-online-Messung	94
Abbildung 42.	<i>ReactIR 1000</i> mit Spiegelarm und Normaldrucksonde.....	95
Abbildung 43.	ATR-IR-Hochdruck-Sonde (Prototyp)	95
Abbildung 44.	Versuchsaufbau zur Durchführung der Phosgenierungs-Reaktionen	98
Abbildung 45.	Sauerstoff-Dosierungsapparatur.....	110

Schemataverzeichnis

1 Einleitung

- Schema 1.** Aufgabenstellung des ersten Dissertationsprojektes 9
- Schema 2.** Untersucher Reaktionstyp des zweiten Dissertationsprojekts..... 9

2 Katalytische Carbonatsynthese

- Schema 3.** Reaktionsbedingungen für die postulierte Bildung von Polycarbonat 14
- Schema 4.** Synthesesequenzen und erzielte Ausbeuten 15
- Schema 5.** Quantifizierung des Polycarbonatgehalts in der Reaktionsmischung mit Hilfe der alkalischen Hydrolyse 18
- Schema 6.** Allgemein akzeptierter Reaktionsmechanismus für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und Kohlendioxid an Zn(II)-Metallzentren..... 22
- Schema 7.** Angenommener Mechanismus für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und Kohlendioxid an Cr(III)-salen-Komplexen und DMAP als Aktivator..... 25

3 Alkanoxidation

- Schema 8.** Industrielle Oxidation von Cyclohexan 28
- Schema 9.** Industrielle Darstellung von Naphthenen aus 1,3-Butadien und deren Oxidation und Weiterverarbeitung zu Verbraucherprodukten..... 29
- Schema 10.** Industrielle Gewinnung der Xylole und deren wichtigste Folgeprodukte 30
- Schema 11.** Industrielle Ethylbenzol- und Cumol-Oxidation 31
- Schema 12.** Metallvermittelte Aktivierung von molekularem Sauerstoff (Ligand-Aktivierung)..... 33
- Schema 13.** Brutto-Reaktionsgleichung der Cytochrom-P450-Enzyme zur Hydroxylierung von Alkanen 34
- Schema 14.** Vereinfachter Mechanismus zur Wirkungsweise der Cofaktoren der Cytochrom P450 Monooxygenasen als Elektronen- und Protonenquelle..... 35
- Schema 15.** Radikalische Sauerstoffübertragung in der Cytochrome P450 katalysierten Hydroxylierung. 35
- Schema 16.** Beispiel einer stereoselektiven Hydroxylierung aus der Natur 36
- Schema 17.** Chronologische Reihenfolge der in der Literatur beschriebenen Coreduktantien für die biomimetische Alkan-Oxidation..... 37
- Schema 18.** Pionierarbeit zur Verwendung von Aldehyden als Coreduktantien in der Alkanoxidation durch *Murahashi et al.* 38
- Schema 19.** Edelstahlinitiierte Epoxidierung von Olefinen unter *Mukaiyama*-Bedingungen 39
- Schema 20.** Gewählte Modellreaktion dieser Untersuchung..... 39

Schema 21.	Untersuchte Reaktionsparameter bei der Optimierung der Modellreaktion	43
Schema 22.	Reaktionsweise zur Steigerung der Aldehyd-Effizienz durch Ethylen-Zusatz	47
Schema 23.	Prognostizierte Wirkungsweise des NHPI unter Reaktionsbedingungen	48
Schema 24.	Generierung und mögliche Reaktionsweisen des Peroxoacylradikals	49
Schema 25.	Reaktionsprodukte der Modellreaktion.....	52
Schema 26.	Umsetzung des Cyclooctan mit 40%iger Peressigsäure	53
Schema 27.	Kinetisch bevorzugte Positionen gegenüber einem intramolekularen Angriff des Cyclooctyl-peroxoradikals	54
Schema 28.	Möglicher Reaktionsmechanismus für die Generierung von Ketonen und Alkoholen aus sekundären C-Atomen durch <i>Russel</i> Mechanismus	58
Schema 29.	Erhaltene Selektivitäten bzgl. der 1,5-Disubstitutionsprodukte bei der Umsetzung von Cyclooctan und Cyclooctanon	59
Schema 30.	Mögliche Reaktionsabfolge zur Erklärung der bevorzugten Bildung des Cyclooctan-1,4-diketons aus Cyclooctanon.....	60
Schema 31.	Selektive Umsetzung des Cyclooctanols zum Cyclooctanon	61
Schema 32.	Radikalische Oxidation sekundärer Alkohole.....	61
Schema 33.	Inhibierende Wirkung von Hydroperoxoradikalen bei der Oxidation von sekundären Alkoholen.....	62
Schema 34.	Umsetzung des Cyclooctanols mit 40%iger Peressigsäure.....	62
Schema 35.	Postulierte Reaktionsweisen in der Umsetzung von Cumol	63
Schema 36.	Übersicht in Frage kommender Reaktionssequenzen bei der Oxidation von Alkanen und Alkylaromaten.	64
Schema 37.	Mechanismus der <i>Baeyer-Villiger-Oxidation</i> des Cyclohexanons zum ϵ -Caprolacton ..	66
Schema 38.	Reaktionsbedingungen und erhaltene Ausbeute der Baeyer-Villiger-Studie.....	66
Schema 39.	Bildungsmöglichkeiten von Acylradikalen aus Aldehyden und Metallfragmenten.....	76

4 Zusammenfassung

Schema 40.	Edelstahlinitiierte Oxidationen von Alkanen mit molekularem Sauerstoff und Acetaldehyd als Coreduktans.....	81
Schema 41.	Untersuchte Möglichkeit zur metallkatalysierten Synthese von organischen Carbonaten aus Alkenen, Sauerstoff, Kohlendioxid und Aldehyden als Coreduktantien unter <i>in situ</i> -Generierung der Epoxid-Vorstufen.....	82

Tabellenverzeichnis

2 Katalytische Carbonatsynthese

Tabelle 1.	Nachweis der partiellen Pivalinsäure-Absorption.....	24
-------------------	--	----

3 Alkanoxidation

Tabelle 2.	Preise verschiedener Coreduktantien und deren Koppelprodukte in Euro / mol	38
Tabelle 3.	Untersuchungen zum Einfluss von NHPI- oder NHSI-Zusätzen auf die Ausbeute.....	48
Tabelle 4.	Cyclooctan-Umsätze, Cyclooctanon-Ausbeuten und Selektivitäten der Modellreaktion als Funktion der Temperatur.....	52
Tabelle 5.	Oxidationen von Alkanen und Alkylaromaten mit molekularem Sauerstoff in der Anwesenheit von Acetaldehyd.....	55
Tabelle 6.	C-H-Bindungsdissoziationsenergien der oxidierten Kohlenwasserstoffe.....	56
Tabelle 7.	Beobachtete Chemoselektivität bei der Adamantan-Oxidation	57

4 Experimenteller Teil

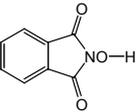
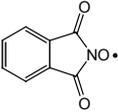
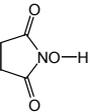
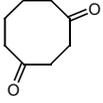
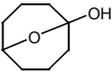
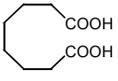
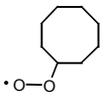
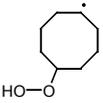
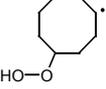
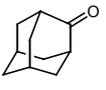
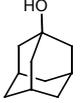
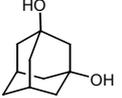
Tabelle 8.	Verwendete organische Reagenzien, GC-Standards und Metallkomplexe.....	88
Tabelle 9.	Messbedingungen der GC-Analysen.....	89
Tabelle 10.	GC-analytische Vermessung der Referenzmaterialien	100
Tabelle 11.	Reaktionsgemisch-Analyse der Inden-Oxidation mittels GC-FID-MS	102
Tabelle 12.	Reaktionsgemisch-Analyse der Styrol-Oxidation mittels GC-FID-MS.....	104
Tabelle 13.	Reaktionsgemisch-Analyse der 1,2-Dehydronaphthalin-Oxidation mittels GC-FID-MS	105
Tabelle 14.	Oxidation von Cyclooctan / Cyclooctanon / Cyclooctanol.....	112
Tabelle 15.	Oxidation von Adamantan	113
Tabelle 16.	Oxidation von <i>n</i> -Butan.....	113
Tabelle 17.	Oxidation von Cyclohexan.....	114
Tabelle 18.	Oxidation von Cyclododecan.....	114
Tabelle 19.	Oxidation von Ethylbenzol	114
Tabelle 20.	Oxidation von Cumol.....	115
Tabelle 21.	kF-Werte der 3D-Simplex-Optimierung.....	117
Tabelle 22.	Versuchspunkte 2, 3 und 4 des Start-Simplex.....	117
Tabelle 23.	Numerische Darstellung der 3D-Simplex-Optimierung	118
Tabelle 24.	Darstellung der erhaltenen Druckniveaus unter Reaktionsbedingungen	122

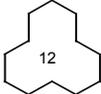
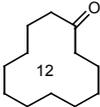
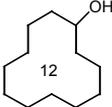
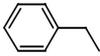
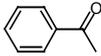
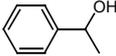
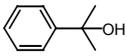
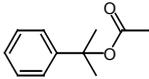
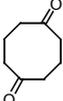
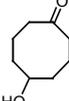
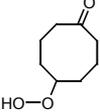
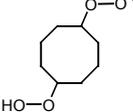
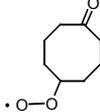
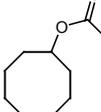
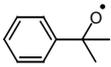
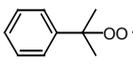
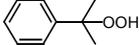
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie	i.B.a.	in Bezug auf
ATR	Attenuated Total Reflection (IR)	IR	Infrarotspektroskopie
B	- Basispeak (MS) - 2. Virialkoeffizient	J	Kopplungskonstante (NMR)
ber.	berechnet	k	Korrelationskoeffizient
br	breit (NMR, IR)	Kat	Katalysator
Bu	Butyl	L	Ligand
CI	chemische Ionisation (MS)	LM	Lösungsmittel
δ	- Deformationsschwingung (IR) - chemische Verschiebung (NMR)	M	- Metall - Molekulargewicht
d	Dublett (NMR)	m	Multipllett
dd	Dublett von Dublett (NMR)	{m/z}	Masse-Ladungsverhältnis (MS) (ohne Angabe einer Einheit)
d_x	Deuterierungsgrad	Me	Methyl
DC	Dünnschichtchromatographie	MS	Massenspektrometrie
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin	N	- Stoffmengenverhältnis - Molarität
DMSO	Dimethylsulfoxid	n	Molzahl
η^n	n-zähliger Ligand	<i>n</i> -	normal (unverzweigt)
EI	elektron impact (MS, Elektronenstoßionisation)	n.b.	nicht bestimmt
ESI	Elektrospray Ionisierung	n.d.	nicht detektiert
Et	Ethyl	NHPI	<i>N</i> -Hydroxy-phthalimid
Et ₂ O	Diethylether	NHSI	<i>N</i> -Hydroxy-succinimid
FID	Flammenionisationsdetektor	NMR	nuclear magnetic resonance
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot- Spektroskopie	ν	Valenzschwingung (IR)
γ	Deformationsschwingung aus der Ebene	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR)
GC	Gaschromatographie	p	- para - Druck
gef.	gefunden	p _c	kritischer Druck
gem	geminal	Ph	Phenyl
h	Stunde	ppm	parts per million
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeitschroma- tographie	R	- Rest - ideale Gaskonstante
HV	Hochvakuum	ρ	Dichte
Hz	Hertz (NMR)	ρ_c	kritische Dichte
		PF	Peakflächen

PINO	Phthalimid- <i>N</i> -oxyl-Radikal
<i>rac</i>	racemisch
R _f	Response-Faktor (GC)
RT	Raumtemperatur
s	- Sekunde - Singulett (NMR)
sc	überkritisch
SCF	Supercritical Fluid (engl.)
Sdp ⁰	Siedepunkt unter Normalbedingungen
sh	Schulter-schwingung (IR)
Smp ⁰	Schmelzpunkt unter Normalbedingungen
T	Temperatur in K oder °C
t	- Zeit - Triplett (NMR)
T _c	kritische Temperatur
t _R	Retentionszeit (GC)
THF	Tetrahydrofuran
TOF	turnover frequency
TON	turnover number
vs.	versus ~ im Gegensatz zu
)))	Aktivierung durch Ultraschall
MP	Summe monomolekularer Produk- te (Summenparameter)
PF	summierte Peakflächen

Nummerierung der Verbindungen

1	Cyclooctan		2	Acetaldehyd	
3	Essigsäure		4	Cyclooctanon	
5	Cyclooctanol		6	Peressigsäure	
7	Ethylen		8	Ethylenoxid	
9	<i>N</i> -Hydroxy-phthalimid (NHPI)		10	Phthalimid- <i>N</i> -oxyl- Radikal (PINO)	
11	<i>N</i> -Hydroxy-succinimid (NHSI)		12	Acetyl-Radikal	
13	Peroxoacetyl-Radikal		14	Cycloocta-1,4-dion	
15	9-Oxabicyclo- (3.3.1)nonan-1-ol		16	Korksäure	
17	Cyclooctylperoxo- Radikal		18	5-Hydroperoxo- cyclooctyl-Radikal	
19	4-Hydroperoxo- cyclooctyl-Radikal		20	Adamantan	
21	Adamantan-2-on		22	Adamantan-1-ol	
23	Adamantan-1,3-diol		24	<i>n</i> -Butan	

25	2-Butanon		26	Cyclohexan	
27	Cyclohexanon		28	Cyclohexanol	
29	ϵ -Caprolacton		30	Cyclododecan	
31	Cyclododecanon		32	Cyclododecanol	
33	Ethylbenzol		34	Acetophenon	
35	1-Phenyl-ethanol		36	Cumol	
37	2-Phenyl-propan-2-ol		38	1-Methyl-1-phenyl ethylacetat	
39	Cycloocta-1,5-dion		40	5-Hydroxy-cyclooctanon	
41	5-Hydroperoxo-cyclooctanon		42	(5-Hydroperoxo-cyclooctyl)-peroxo-Radikal	
43	(5-Oxo-cyclooctyl)-peroxo-Radikal		44	Essigsäure-cyclooctylester	
45	1-Methyl-1-phenyl-ethoxyl-Radikal		46	(1-Methyl-1-phenyl-ethyl)-peroxo-Radikal	
47	Cumolhydroperoxid				

1 EINLEITUNG

1.1 Hintergrund und Prinzipien der Nachhaltigen Synthesechemie

Die Entwicklung neuer chemischer Syntheseverfahren, die den Prinzipien einer nachhaltigen Entwicklung Rechnung tragen, ist eine zentrale Herausforderung für die moderne Chemie in Industrie und Wissenschaft. Die umweltverträgliche *und* wirtschaftlich erfolgreiche Herstellung chemischer Produkte schafft eine wichtige Voraussetzung zur Zielerreichung des *Sustainable Development*, wie sie bereits 1987 im Bericht der Weltkommission für Umwelt und Entwicklung (WCED) definiert wurde:¹

>Humanity has the ability to make development sustainable – to ensure that it meets the needs of the present generation without compromising the ability of future generations to meet their own needs.<

Die hohen Erwartungen, die sich hieraus an eine nachhaltige Synthesechemie („*Green Chemistry*“) ² ergeben, lassen sich anschaulich durch 12 Prinzipien, die 1998 von *P. Anastas* und *J. C. Warner* aufgestellt worden sind, verdeutlichen (frei übersetzt): ³

- 1) **Vermeidung:** Es ist besser, Abfallstoffe zu verhindern als sie zu verarbeiten oder thermisch zu verwerten.
- 2) **Atomökonomie:** Es sollten bevorzugt Synthesemethoden entwickelt werden, bei denen die Ausgangsstoffe zu einem hohen Grad im Zielprodukt wiederzufinden sind.
- 3) **Risikoärmere Synthesewege:** Wo immer möglich, sollten Syntheseverfahren entwickelt werden, die auf den Einsatz oder die Produktion gesundheitsschädlicher und/oder umweltschädigender Stoffe verzichten.
- 4) **Entwicklung sicherer Chemikalien:** Die eigenschaftsgerichtete Entwicklung von Chemikalien sollte unter der Maßgabe einer Toxizitäts-Minimierung erfolgen.
- 5) **Ungefährliche Lösungsmittel und Hilfsstoffe:** Die Verwendung von Additiven, Lösungsmitteln, Trennungsreagenzien und weiteren Hilfsstoffen sollte vermieden werden; ihr zwangsläufiger Gebrauch sollte zumindest ein geringes Gefahrenpotential aufweisen.
- 6) **Entwicklung Energie-effizienter Prozesse:** Der Energiebedarf eines chemischen Prozesses ist vor dem Hintergrund möglicher Umweltauswirkungen und nachteiliger Wirtschaftlichkeit zu minimieren. Anzustreben sind chemische Verfahren, die unter milden Temperaturen und Drücken durchführbar sind.

- 7) **Verwendung erneuerbarer Rohstoffe:** Bei positiver Ökobilanzierung sollten die Ausgangsmaterialien chemischer Synthesen auf erneuerbaren Rohstoffen basieren.
- 8) **Reduktion von Derivatierungs-Schritten:** Der Einsatz von Schutzgruppen oder die temporäre Modifikation zur Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften sollte minimiert werden, da diese zusätzliche Reagenzien benötigen, weitere Reaktionsschritte erfordern und Abfall produzieren.
- 9) **Katalyse:** Katalysatoren (mit möglichst hoher Selektivität) sind stöchiometrisch eingesetzten Reagentien vorzuziehen.
- 10) **Abbaubarkeit:** Chemische Massenerzeugnisse sollten abbaufähige Molekülstrukturen besitzen, die einer Akkumulation der Verbindungen oder toxischer Metaboliten in der Umwelt entgegenwirken.
- 11) **Prozessanalytik:** Benötigt wird die Entwicklung von Echtzeit-Analyseverfahren, die es erlauben, die Bildung von gefährlichen Substanzen frühzeitig zu erkennen.
- 12) **Inhärente Sicherheit zur Prävention von Unfällen:** Es sind solche Substanzen bzw. Bedingungen zu wählen, die das Potential für chemische Unfälle auf Grund von Entweichung, Explosion oder Feuer minimieren.

Überkritisches CO₂ als alternatives Reaktionsmedium trägt den Prinzipien 1) 3), 5), 10) und 12) in besonderer Art und Weise Rechnung.⁴ Die für die Mehrzahl der VOC's geltende schädliche Emissions- und Immissionswirkung trifft auf überkritisches CO₂ nicht zu, da es bei kontrolliertem Eintrag in unsere Kompartimente weder humantoxikologische noch ökotoxikologische Wirkung zeigt. Aus der Perspektive der Treibhausproblematik ist zu bemerken, dass durch die Verwendung von komprimiertem CO₂ als Reaktionsmedium der anthropogen erbrachte Eintrag in unsere Umwelt nicht erhöht wird: die kostengünstig isolierbaren Kapazitäten an CO₂, die insbesondere bei der Wasserstoff- und Ammoniaksynthese anfallen, werden bisher nur zu einem geringen Maße genutzt.

Die rückstandslose Verdampfbarkeit prädestiniert scCO₂ darüber hinaus für die Herstellung von Kosmetika, Pharmaka, Nahrungsmitteladditiven und mikroelektronischen Bauteilen. Darüber hinaus existieren erste Textilreinigungsprozesse, die auf diesem alternativen Reaktionsmedium basieren und somit den Einsatz perchlorierter organischer Lösungsmittel umgehen.^{5, 6, 7, 8} Die Entkoffeinierung von grünen Kaffeebohnen (vor dem Röstprozess) unter Verwendung von scCO₂ wurde von Kurt Zosel bereits in den sechziger Jahren mittels Destraktion (Kombination aus Destillation und Extraktion) am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung entwickelt.⁹ Nach diesem Verfahren werden heutzutage weltweit mit etwa 100.000 t/ja mehr als 50% des entkoffeinierten Kaffees hergestellt.

1.2 Charakteristika überkritischer Fluide

Als überkritische Fluide bezeichnet man Reinstoffe oder Gemische, deren Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur (T_c) und des kritischen Drucks (p_c) liegen.¹⁰ Im Phasendiagramm eines reinen Stoffes (pT -Diagramm, siehe Abbildung 1) wird hierdurch eine einseitig rechtwinkelige Zustandsfläche aufgespannt, deren Eckpunkt dem kritischen Punkt entspricht. Zu deutlich höheren Drücken wird dieser Bereich durch die Kondensationsdruckkurve begrenzt, welche die direkte Umwandlung von überkritischem Fluid in den Feststoff charakterisiert.¹¹ In Richtung höherer Temperaturen erfolgt die Abgrenzung durch das Auftreten chemischer Umwandlungsprozesse, beispielsweise Fragmentierung oder Ionisierung.

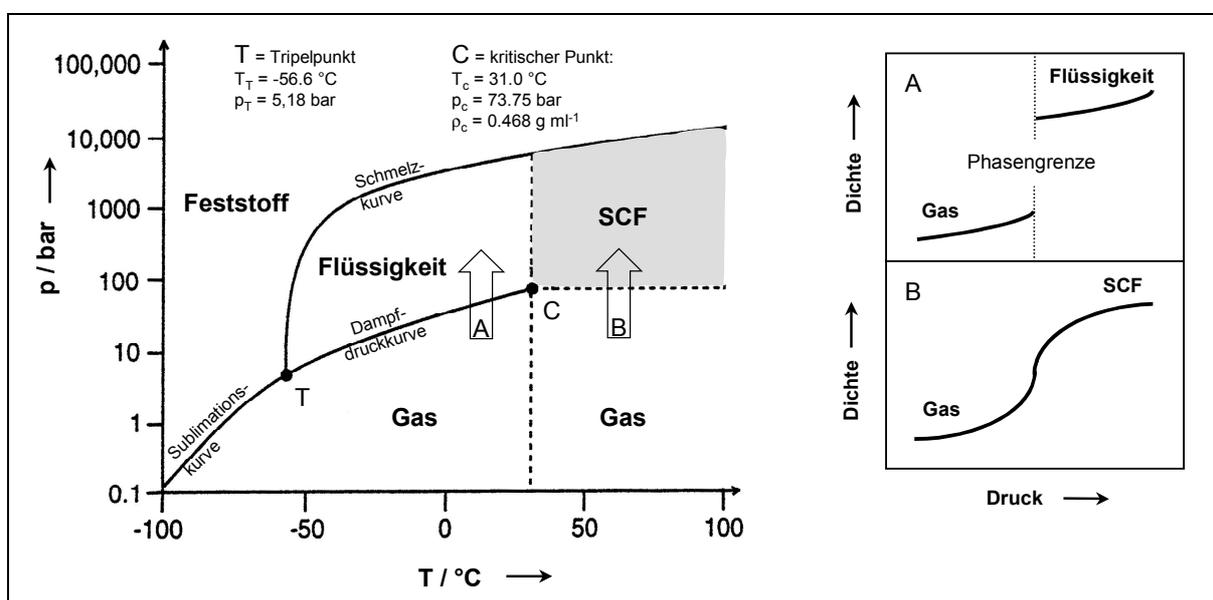


Abbildung 1. Phasendiagramm (pT -Diagramm) des reinen Kohlendioxids mit schematischer Darstellung isothermer Kompressionen unter- (A) und oberhalb (B) der kritischen Temperatur. Quelle: ^{11, 12}, modifiziert.

Unterhalb der kritischen Temperatur bewirkt eine isotherme Druckerhöhung in einer Gasphase beim Erreichen des Dampf- ($T > T_T$) oder Sublimationsdrucks ($T < T_T$) eine Kondensation, die einen sprunghaften Dichteanstieg bedingt (A). Oberhalb der kritischen Temperatur findet bei entsprechender Druckerhöhung keine Kondensation statt.¹² Man beobachtet stattdessen einen kontinuierlichen Dichteanstieg sigmoide Verlaufs, der bei Erreichen der kritischen Dichte aufgrund der dort maximalen Kompressibilität seinen Wendepunkt besitzt (B).

Obwohl sowohl der kritischen Punkt als auch der überkritische Zustand insgesamt durch Druck- und Temperaturangaben hinreichend charakterisiert ist, erweist sich die Nennung der zugrunde liegenden Fluidichte in der Praxis als außerordentlich hilfreich. Ihre Kenntnis ermöglicht beispielsweise die einfache und verlässliche gravimetrische Dosierung der Reaktanden, was gerade bei der Verwendung von Flüssiggasen deutliche Vorteile bringt. Es hat sich zudem gezeigt, dass signifi-

kante Lösungseigenschaften erst bei Fluidichten erreicht werden, die im Bereich der kritischen Dichte (ρ_c) oder höher als diese liegen.^{13, 14}

Diese Beobachtung konnte durch *Hildebrand* erfolgreich modelliert werden. Bei Kenntnis der Dichte und des azentrischen Faktors, einer stoffspezifischen Konstante, ist die Berechnung des *Hildebrand solubility parameter* möglich, der das zu erwartende Solvationsvermögen im Vergleich mit konventionellen Lösungsmitteln erstaunlich verlässlich beschreiben kann.¹⁵ Besonders komfortabel geschieht diese Berechnung mit Hilfe von Computerprogrammen, die darüber hinaus in der Lage sind, den resultierenden Prozessdruck bei gegebener Reaktionstemperatur in guter Näherung vorherzusagen.¹⁶ Allerdings muss hierbei berücksichtigt werden, dass die lokale Dichte in einem überkritischen Fluid, das noch weitere Komponenten enthält, durch Cluster-Prozesse gelöster Substratmoleküle oder durch Clustern von Fluidmolekülen um Substratmoleküle herum – mikroskopisch betrachtet – sehr verschieden von der durchschnittlichen Dichte im Reaktorraum sein kann.^{17, 18}

Die kritische Dichte entspricht dem Dichte-Mittelwert der sich im Gleichgewicht befindlichen koexistierenden Gas- und Flüssigphase. Exemplarisch ist in Abbildung 2 unter grauer Linienführung das Phasenverhalten von CO₂ der Dichte 0.7 g / ml gezeigt, wenn man einen geschlossenen Reaktor von 17 auf 77 °C erhitzt.

Bei 17 °C liegt eine koexistierende Gas- und Flüssigphase vor. Die flüssige Phase besitzt eine Dichte von ca. 0.80 g / ml, die Gasphase ca. 0.14 g / ml (Mittelwert = 0.47 g / ml ~ kritische Dichte). Gemäß dem Hebelgesetz für Phasendiagramme entspricht die anteilige Stoffmenge an flüssigen CO₂ der Länge der Konodenstrecke B, die des gasförmigen CO₂ der Strecke A. Eine Erwärmung dieses Systems führt zu einer Stoffmengen Zunahme der flüssigen Phase unter deren Dichteverringern. Entgegengesetztes gilt für die Gasphase. Erreicht die flüssige Phase eine Dichte von 0.7 g / ml, was mit einer Temperatur von ca. 27 °C korreliert, wird das System homogen und es liegt ausschließlich eine flüssige CO₂ Phase vor. Ab dieser Temperatur verlässt man im Abbildung 2 die Enveloppe (im pT-Diagramm Abbildung 1 entspricht der Vorgang einem Verlassen der Dampfdruckkurve in den flüssigen Bereich) und bewegt sich auf der grau eingezeichneten Gerade in Richtung höherer Drücke. Bei dem Erreichen der kritischen Temperatur (31.0 °C) geht die flüssige Phase in die überkritische Phase über (grau unterlegtes Gebiet im Phasendiagramm Abbildung 1), wobei die Dichte unverändert einen Wert von 0.7 g / ml beibehält.

Das angesprochene Kompressibilitäts-Maximum beim Erreichen der kritischen Dichte (am kritischen Punkt ist die Kompressibilität unendlich und nimmt mit höherem Druck ab) ist eine wichtige intrinsische Eigenschaft eines überkritischen Fluids, die es erlaubt, die Lösungseigenschaften durch vergleichsweise geringe Druck- und/oder Temperatur-Änderungen anzupassen. Dieses ermöglicht beispielsweise selektive Extraktionen einzelner Verbindungen (*SFE* ~ *Supercritical Fluid Extraction*) oder isochore Konzentrationsänderungen unter milden Bedingungen, wodurch etwa eine Selektivitäts-Steuerung in Richtung inter- oder intramolekularer Reaktionsweise möglich wird.^{19, 20}

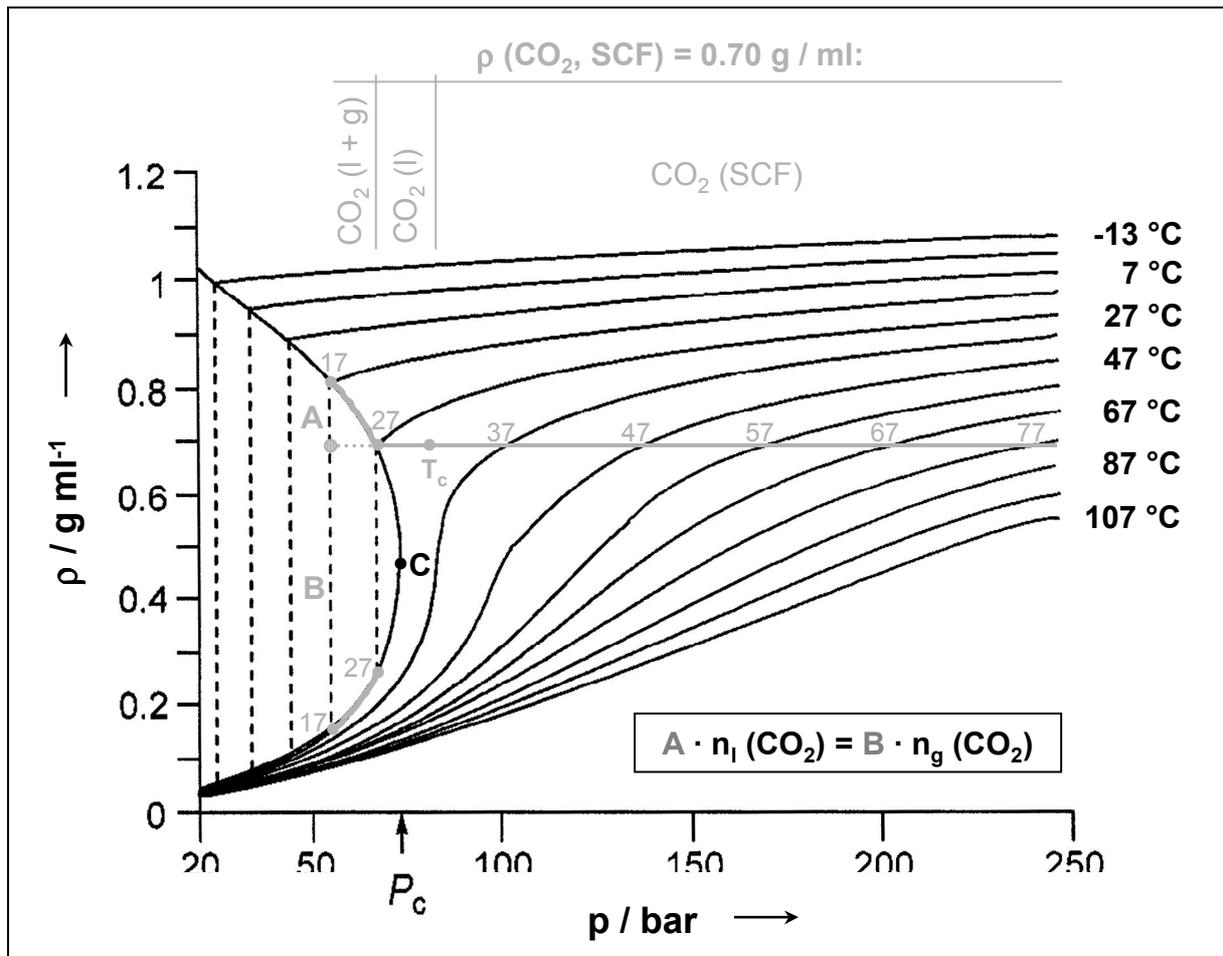


Abbildung 2. Die Dichte von reinem CO₂ als Funktion des Drucks und der Temperatur; Quelle: ²¹ modifiziert.

Ein Vergleich der Eigenschaften von Flüssigkeiten, Gasen und überkritischen Fluiden zeigt, dass überkritische Fluide häufig die Vorteile von Gasen und Flüssigkeiten vereinen. Trotz Flüssigkeitsähnlichen Dichten, Wärmeleitfähigkeiten und spezifischen Wärmekapazitäten besitzen sie eine sehr geringe Oberflächenspannung, eine geringe dynamische Viskosität und hohe Diffusionsraten. Ferner ist ihre fast unbegrenzte Mischbarkeit mit gasförmigen Reaktanden zu nennen, die es erlaubt, deren Konzentrationen am Reaktionsort durch Homogenisierung erheblich zu erhöhen, wodurch potentiell Reaktionsgeschwindigkeiten gesteigert werden können. Aus dem Blickwinkel der Prozess-Sicherheit ermöglicht dies aber auch die effektive Verdünnung brennbarer oder explosionsgefährlicher Gase. In der Synthesechemie sind insbesondere solche überkritischen Fluide als Lösungsmittel von Bedeutung, deren kritische Konstanten in vergleichsweise milden Regionen liegen (vgl. Abbildung 3), die gute Lösungseigenschaften zeigen und sich unter Reaktionsbedingungen weder reaktiv noch korrosiv verhalten. Ferner sollten sie preiswert, gesundheitlich unbedenklich und gefahrlos in die Umwelt emittierbar sein. Bei einer solchen vergleichenden Betrachtung verschiedener überkritischer Fluide sticht insbesondere überkritisches CO₂ als Reaktionsmedium heraus. Es erfüllt für viele Applikationen alle genannten Voraussetzungen und kann zudem kostengünstig aus der Produktion von Ammoniak und Wasserstoff als Nebenprodukt isoliert werden.²²

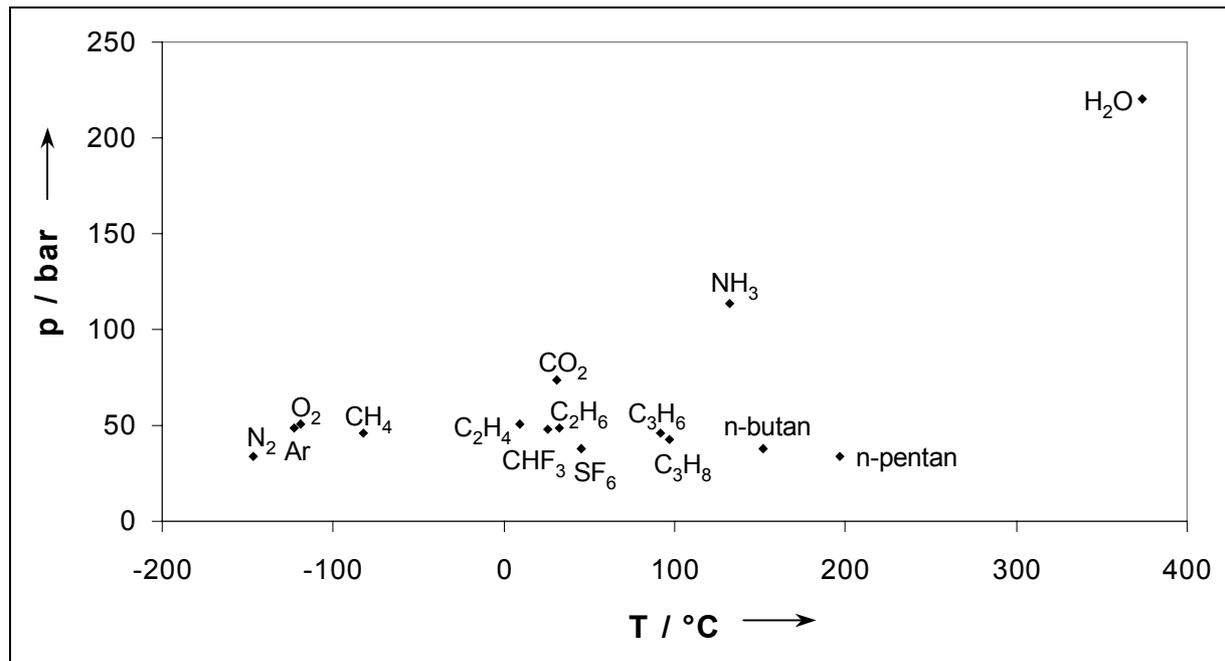


Abbildung 3. Kritische Daten einiger Reinstoffe

Die Hauptursache für das Interesse an weiteren überkritischen Reaktionsmedien liegt in der Möglichkeit einer isothermen Polaritätsänderung unter Variation der Fluidichte. Konventionelle Lösungsmittel erlauben dies aufgrund ihrer geringen Kompressibilität nicht. Die in diesem Zusammenhang wohl wichtigste Kenngröße stellt die Dielektrizitätskonstante dar, die i.A. in Richtung höherer Dichten und tieferer Temperaturen größere Werte aufweist und dadurch eine Polaritätserhöhung kennzeichnet (Abbildung 4). Überkritisches Wasser in der Nähe der kritischen Temperatur zeigt einen besonders ausgeprägten Effekt: Bei isothermer Erhöhung der reduzierten Dichte (ρ_r) von 1 auf 2 korrelieren die Dielektrizitätskonstanten mit denen von Chloroform bzw. 2-Butanol (die Polarität unter Standardbedingungen liegt bei $\epsilon = 78.5$).²³

Im Vergleich dazu ist die Polarität von überkritischem CO_2 nahezu unabhängig von der gewählten Dichte – CO_2 bleibt durchweg sehr apolar. Der allgemein akzeptierte Grundsatz: „Gleiches löst Gleiches am besten“ gilt prinzipiell auch für überkritische Medien. Abbildung 5 veranschaulicht die Ergebnisse einer derartigen Untersuchung.²⁴

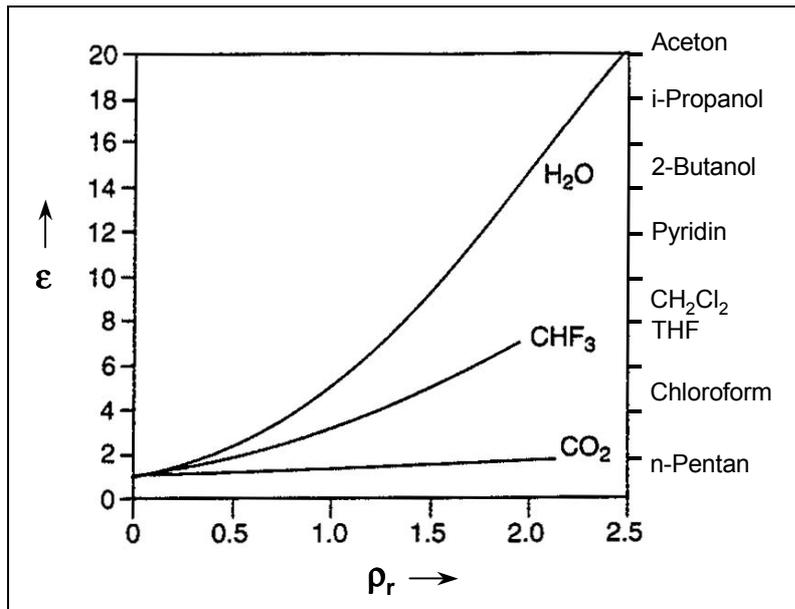


Abbildung 4. Dielektrizitätskonstanten verschiedener überkritischer Fluide in der Nähe ihrer kritischen Temperatur als Funktion der reduzierten Dichte, inkl. einiger konventioneller Lösungsmittel unter Standardbedingungen;²³ Quelle: ¹¹, modifiziert.

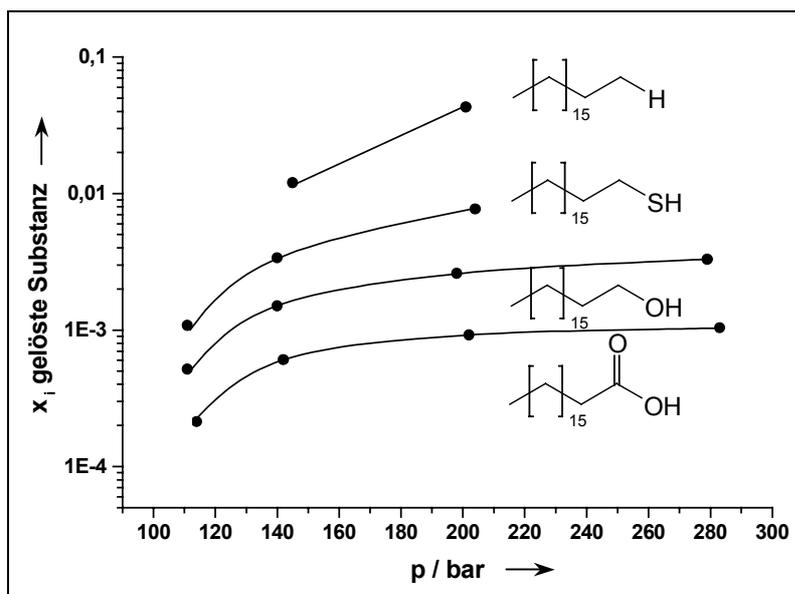


Abbildung 5. Löslichkeitsvergleich verschiedener funktioneller Gruppen in überkritischem CO₂ bei 47 °C als Funktion des Drucks²⁴

Allerdings weisen überkritische Medien auch einige Besonderheiten in ihrem Löslichkeitsverhalten auf, die im Falle des scCO₂ am besten dokumentiert sind. Bei der Untersuchung von *n*-Alkanen konnte beispielsweise gezeigt werden, dass die Löslichkeit mit steigendem Dampfdruck, also in Richtung geringerer C-Zahlen zunimmt.²⁵ Dieses Verhalten darf generell und für sämtliche überkritische Fluide angenommen werden, da sie im Einklang mit der vielerorts dokumentierten hohen Gaslöslichkeit steht. Darüber hinaus besitzt überkritisches CO₂ ausgezeichnete Lösungseigenschaften für aliphatische Polyether- oder Polycarbonat-Polymere, Silikone und fluorierte Polymere mit kaum messbarem

Dampfdruck.^{26, 27} Diese Stoffklassen und insbesondere perfluorierte Kohlenwasserstoffe werden deshalb als „CO₂-philic“ eingestuft, wobei die Anbindung perfluorierter Kohlenwasserstoffreste an homogene Katalysatoren – sogenannten Pony-Tails – ein etabliertes Konzept der Löslichkeitsvermittlung darstellt.^{28, 29, 30} Eine erschöpfende Theorie zur Erklärung dieses Verhalten existiert noch nicht; bekannt jedoch ist, dass das Solvationsverhalten im überkritischen Bereich maßgeblich durch das hohe Quadrupolmoment sowie die Lewis-Acidität des CO₂-Moleküls geprägt ist. Gerichtete Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, dominieren hingegen in geringen Druckbereichen.³¹

1.3 Überkritisches Kohlendioxid als Reaktionsmedium für Oxidationsreaktionen

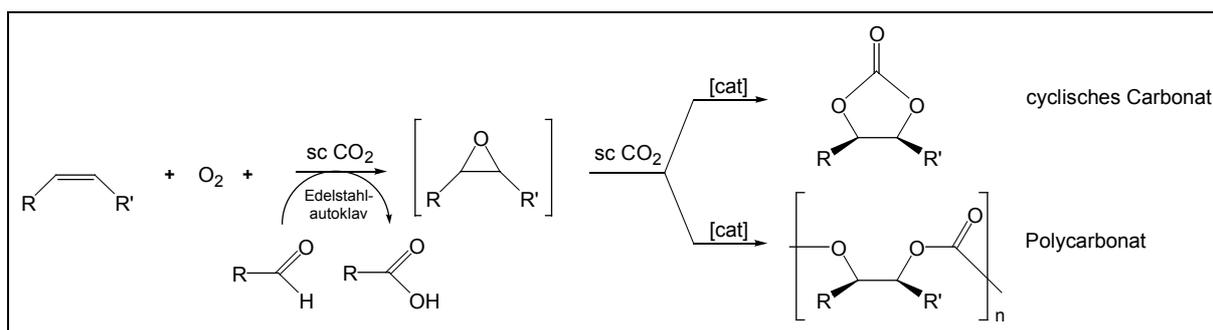
Wie bereits in den Abschnitten 1.1 und 1.2 angedeutet, stellt überkritisches Kohlendioxid, unter der Voraussetzung der Verwendung geeigneter Hochdruckreaktoren, aus vielerlei Hinsicht ein sehr sicheres Reaktionsmedium für Oxidationsreaktionen dar. Molekularer Sauerstoff ist das mit Abstand meist verfügbare, preiswerteste und umweltverträglichste Oxidationsmittel. Die genannten Löslichkeitseigenschaften des überkritischen CO₂ prädestinieren gerade dieses Reaktionsmedium für die herausfordernde Aktivierung von molekularem Sauerstoff.^{32, 33}

In diesem Zusammenhang werden durch die Anwesenheit der Gas- oder überkritischen CO₂-Phase insbesondere die Gefahren, die von einer verdichteten O₂-Atmosphäre ausgehen, durch effektive Verdünnung gebannt. Bei ausreichender Zudosierung von CO₂ kann so die Entstehung von Bränden oder Explosionen vollständig ausgeschlossen werden, wobei dies nicht zu Lasten der Reaktionsgeschwindigkeit gehen muss. Im Gegenteil: eine signifikante Steigerung der O₂-Konzentrationen wird hierdurch auf sichere Art und Weise möglich.

Oxidationsreaktionen stellen generell hohe Anforderungen an die Prozess-Sicherheit. Neben den bereits genannten Gefahren sind diese durch ihre starke Exothermie geprägt. Die für überkritisches CO₂ charakteristische Kombination aus hoher spezifischer Wärmekapazität und Flüssigkeits-ähnlichen Wärmeleitfähigkeiten erlaubt eine schnelle Wärmeabfuhr, wodurch Selektivitäts-mindernde hot spots verringert und die Gefahr thermischer Explosionen eingeschränkt werden. Ein weiterer großer Vorteil liegt in der chemischen Inertheit des CO₂-Moleküls gegenüber Oxidationsreaktionen. Als Endprodukt organischer Verbrennungen ist eine Weiteroxidation *a priori* ausgeschlossen, da die maximal mögliche Oxidationsstufe von +4 des Kohlenstoffatoms bereits realisiert ist. Die bei Autoxidationsprozessen intermediär auftretenden Radikale neigen darüber hinaus nicht zur Addition an dieses Heterocumulen, so dass auch von dieser Seite nicht mit Nebenreaktionen zu rechnen ist.

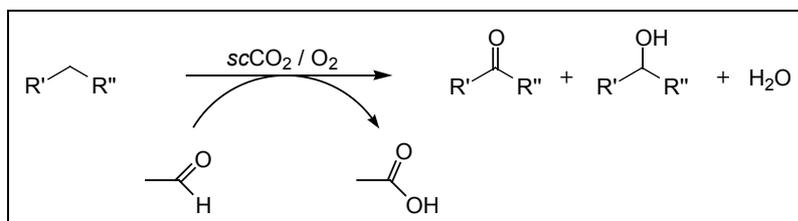
1.4 Problemstellung und Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit unterteilt sich in zwei Studien. Ziel der ersten Untersuchung dieser Arbeit war zu überprüfen ob es möglich ist, aliphatische Carbonate aus Olefinen, Sauerstoff und komprimiertem CO₂ unter Anwesenheit von Aldehyden als Coreduktantien zu synthetisieren. Der gewählte Ansatz entspricht formal einer *in situ*-Generierung eines Epoxids unter *Mukaiyama*-Bedingungen³⁴, das dann unter katalytischer Ringöffnung und Insertion des Solvens CO₂ entweder cyclische Carbonate oder Polycarbonate bilden könnte (Schema 1).



Schema 1. Aufgabenstellung des ersten Dissertationsprojektes. Bekannt ist sowohl die Edelstahl initiierte Epoxidierung von Alkenen unter Verwendung von Co-Reduktantien als auch die katalytische Reaktion von Epoxiden mit CO₂ zu organischen Carbonaten. Unbekannt ist hingegen ist eine direkte Kombination beider Reaktionen zur *in situ*-Synthese von cyclischen Carbonaten oder Polycarbonaten.

Im zweiten, größeren Projekt wurde die Oxidation von Alkanen mit molekularem Sauerstoff und Acetaldehyd als Coreduktans in komprimiertem CO₂ untersucht (Schema 2), was in dieser Arbeit erstmals erfolgreich realisiert werden konnte. Die Schwerpunkte dieser Untersuchung lagen a) in der Optimierung der Reaktionsbedingungen, b) in einer Charakterisierung der Anwendungsbreite und Grenzen dieser Stoffwandlungs-Methodik, c) in der Unterbreitung mechanistischer Vorschläge auf der Basis gesammelter experimenteller Evidenzen, d) in einem Vergleich verschiedener Reaktionsmedien auf ihre Eignung als Inertgas und e) in der Untersuchung zur Rolle des Edelstahls unter Reaktionsbedingungen.



Schema 2. Untersucher Reaktionstyp des zweiten Dissertationsprojekts

Aus methodischer Sicht wurde die Hochdruck-ATR-FT-IR-Online-Spektroskopie in all diese Studien implementiert. Mit ihrer Hilfe konnten hoch aufgelöste Reaktionsprofile erhalten werden, die eine Reihe wichtiger Erkenntnisse ermöglichten.

2 UNTERSUCHUNGEN ZUR KATALYTISCHEN CARBONAT-SYNTHESE AUS ALKENEN, SAUERSTOFF UND ALDEHYDEN

2.1 Industrielle Bedeutung organischer Carbonate

Organische Carbonate gehören mit einem jährlichen Verbrauch von über 1 Mio. t zu den Massenprodukten der chemischen Industrie. Besitzen die cyclischen Carbonate des Ethylens und des Propylens vor allem Bedeutung als hochsiedende Lösungsmittel in der Textilindustrie sowie als Synthesebaustein in der Heterocyclenchemie, so handelt es sich bei den industriell erzeugten Polycarbonaten um wichtige Werkstoffe. Diese gehen heute zum überwiegenden Teil auf verschiedene Bisphenolverbindungen zurück – es handelt sich demzufolge um aromatische Polycarbonate.

Poly-Arylcarbonate zeichnen sich durch eine niedrige Dichte bei hoher Festigkeit, Steifigkeit und Härte über einen Temperaturbereich zwischen -150 und $+150$ °C aus. Sie besitzen ein hohes elektrisches Isoliervermögen sowie Beständigkeit gegenüber Mineralsäuren. Diese Eigenschaften etablierten diese Verbindungsklasse bei der Produktion vielfältiger Formteile mit hoher mechanischer Beständigkeit, die auch gegenüber Witterungseinflüssen inert sind.³⁵

Im Gegensatz dazu haben aliphatische Polycarbonate bisher kaum Einzug in die industrielle Produktion gefunden. Der wesentliche Grund dafür liegt in den allgemein niedrigen Erweichungstemperaturen dieser Verbindungsklasse.³⁶ Die momentan größte Verwendung finden aliphatische Polycarbonate mit hydroxyhaltigen Endgruppen als Polydiole für die Synthese von hydrolysebeständigen Polyesterpolyurethanen.^{35, 36}

Die industrielle Synthese cyclischer Carbonate erfolgt über Ethylen- und Propylenoxid, die dann mit CO_2 unter Verwendung von tertiären Aminen oder von Ammoniumsalzen als Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 150 und 200 °C und bei CO_2 -Partialdrücken bis zu 100 bar zur Reaktion gebracht werden.³⁷

2.2 Forschungsentwicklungen in der Synthese aliphatischer Carbonate aus Epoxiden und Kohlendioxid

Seit Mitte der 90er Jahre existieren einige Arbeiten, die metallkatalysiert z.B. mit MgO, gemischten Mg-Al-Oxiden und Alkalimetallhalogeniden (v.a. LiBr) den CO₂-Einschub in die epoxidische Bindung bei geringeren Temperaturen und CO₂-Partialdrücken (T = 100 – 130 °C, p_{CO₂} = 1 – 20 bar) quantitativ ermöglichen. Als Lösungsmittel wurden hierbei *N*-Methylpyrrolidinon (NMP)^{38, 39} oder *N,N*-Dimethylformamid (DMF)^{40, 41} verwendet, wobei sich herausstellte, dass DMF beträchtliche katalytische Aktivität besitzt.⁴² *Sone* et al. verzichteten auf diese Lösungsmittel und führten die Reaktion in komprimiertem CO₂ mit LiBr als Katalysator durch.⁴³ *Davis* und Mitarbeiter synthetisierten Ethylencarbonat in komprimiertem CO₂ mit Hilfe von basischen Festkörper-Katalysatoren.⁴⁴ *Peng* et al. zeigten, dass ionische Flüssigkeiten geeignete Katalysatoren für die Herstellung von Propylencarbonat darstellen,⁴⁵ was kürzlich sehr erfolgreich von *Kawanami* und *Ikushima* aufgegriffen wurde (t = 5 min, T = 100 °C, Ausbeute = 98%, Selektivität = 100%).⁴⁶ Unter Verwendung von Cr(III)-Salen-Komplexen gelang *Paddock* et al. die Synthese zahlreicher cyclischer Carbonate in exzellenten Ausbeuten (94-100%).⁴⁷ *Sakakura* und Mitarbeiter etablierten vor kurzer Zeit mit polyfluorierten Alkylphosphoniumiodiden eine neue Katalysatorklasse, die aufgrund ihrer sehr guten CO₂-Löslichkeit Reaktionsbedingungen erlauben, welche eine spontane Abscheidung von Propylencarbonat am Reaktorboden bewirken, was wiederum eine leichte Katalysator-Recyclisierung ermöglicht.⁴⁸

Trotz der unter 2.1 genannten Nachteile wächst das Interesse an aliphatischen Polycarbonaten. Dies hat im wesentlichen zwei Ursachen:

1. Man hat erkannt, dass sich der energiearme C₁-Baustein Kohlendioxid katalytisch unter milden Bedingungen mit Epoxiden spezieller Alkene zu Polycarbonaten umsetzt. Im Zuge der Treibhausgas-Problematik hofft man durch diese Fixierung eine CO₂-Senke zu schaffen, die in der Lage ist, den für die Produktion notwendigen Energiebedarf – ausgedrückt in CO₂-Äquivalenten – zu unterbieten.
2. Die erhaltenen Polymere werden in der freien Natur aufgrund ihrer geringeren Hydrolysebeständigkeit abiotisch in niedermolekulare Einheiten gespalten. Die entstehenden Fragmente sind partiell wasserlöslich und können von Mikroorganismen energiegewinnend bioremediert werden. Daher besitzen sie potentielle Anwendung als abbaubares Verpackungsmaterial gewünschter Persistenz. Obwohl eigenschaftsverwandte Polymere (z.B. β -Polyhydroxybuttersäure) aufgrund fehlender Akzeptanz in Produktion, Verkauf und beim Verbraucher noch Nischenprodukte darstellen, ist im Zuge *des Sustainable Development* von einem ansteigenden Interesse an solchen Verbindungsklassen auszugehen.⁴⁹

Die Verwendung von CO₂ für die Synthese aliphatischer Polycarbonate wurde erstmals 1969 durch *Inoue et al* beschrieben.^{50, 51} Sie verwendeten bereits Zn^{II}-Katalysatoren und Cyclohexenoxid als Substrat – die Kombination, welche auch in der Folgezeit zahlreiche, überaus vielversprechende Ergebnisse lieferte.⁵² So konnten *Darensbourg* und Mitarbeiter 1995 die Katalysatoraktivität dieser Reaktion um eine Größenordnung steigern (366 g Polymer / g Zn), wobei kein zusätzliches Lösungsmittel verwendet wurde.⁵³ Die Arbeitsgruppe um *Beckman* publizierte 1997 den ersten, in überkritischem CO₂ löslichen Katalysator.⁵⁴ *Coates et al* konnten 1998 mit Zn^{II}-β-Diimin-Katalysatoren die höchste bisher erreichte TON von 494 bei sehr milden Bedingungen erzielen (T = 50 °C, p (CO₂) = 7 bar, t = 2 h). Zudem wiesen die synthetisierten Polymere hohe mittlere Molmassen von 3.1 · 10⁴ g / mol (M_n) und eine sehr enge Molmassenverteilung von 1.1 (M_w/M_n) auf.⁵⁵ *Nozaki et al.* realisierten die Synthese optisch aktiver Polycarbonate.^{56, 57} Es folgten zahlreiche Studien im Bereich der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen molekular definierter Präkatalysatoren^{58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65} und die eingehende analytische Charakterisierung gewonnener Polycarbonate.^{66, 67} Die Gruppe um *Holmes* etablierte 2000 mit Cr-porphyrin-Komplexen erstmals sehr aktive *open-shell*-Katalysoren, die im Anschluss erfolgreich immobilisiert werden konnten.^{68, 69, 70} Insbesondere *Darensbourg et al.* leisteten wichtige Beiträge zur Aufklärung möglicher Reaktionsmechanismen dieser Copolymerisation.^{71, 72}

Obwohl man von industriell akzeptablen TONs (> 10000) noch weit entfernt ist und die physikalischen Eigenschaften bisher synthetisierter aliphatischer Polycarbonate unzureichend sind, dürften die eindrucksvollen Fortschritte in dieser Modellreaktion helfen, neue Transformationen zu finden, die Kohlendioxid als preiswerten und umweltverträglichen C₁-Baustein nutzen.

2.3 Zielsetzung dieser Studie

Die Synthese von Epoxiden unter *Mukaiyama*-Bedingungen³⁴ in überkritischem CO₂ ist von *Frank Loeker* in unserem Arbeitskreis erfolgreich durchgeführt worden.^{73, 74} Dabei wurde ein Alken Edelstahl initiiert mit Hilfe von O₂/Pivalaldehyd-Mischungen in das Epoxid überführt. Die gefundene, effiziente Transformation eröffnet die prinzipielle Möglichkeit einer *in situ*-Synthese organischer Carbonate durch Zugabe geeigneter Katalysatoren. Diese müssen jedoch in der Lage sein, unter Vorhandensein von Coreduktans, dessen Koppelprodukt und Sauerstoff die Ringöffnung der gebildeten Epoxide unter selektiver CO₂-Insertion zu induzieren, wodurch entweder cyclische 5-Ring-Carbonate oder Polycarbonate entstehen würden. Die diesbezüglich in Schema 1 angedeutete Selektivität erfolgt hierbei generell weniger über spezielle Katalysator-Optimierung als vielmehr durch die Konstitution des eingesetzten Alkens, welches intermediär die epoxidische Zwischenstufe bildet: nur bei Substraten, in denen die kinetisch begünstigte 5-Ring-Cyclisierung zu konformativ stark gespannten Strukturen führt, dominiert die Polymerisation. Dieses Verhalten findet man beispielsweise für das Epoxid des Cyclohexens.

Die potentiellen Vorteile einer solchen Reaktionsführung liegen auf der Hand:

- Statt eines Epoxids könnte man direkt Alkene umsetzen, von denen eine Vielzahl kommerziell sehr günstig erhältlich sind.
- Eine geringe stationäre Konzentrationen an intermediär gebildetem Epoxid könnte die unerwünschte Nebenreaktion der Polyetherbildung zurückdrängen.
- Polycarbonate sollten sich durch Fällung leicht aus dem Reaktionsgemisch separieren lassen; die Isolierung der Epoxide entfiel.

2.4 Voruntersuchungen

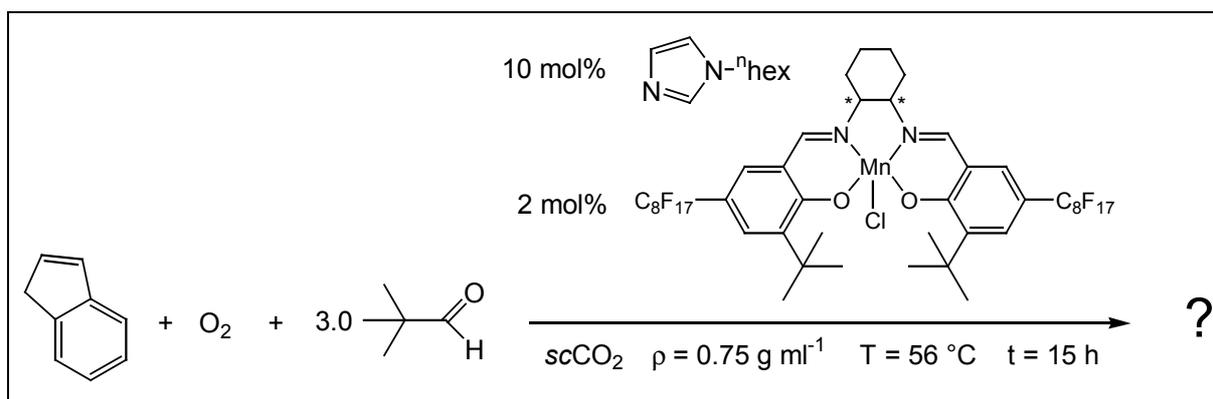
Eine der abschließenden experimentellen Untersuchungen in der Dissertation von *Frank Loeker* hatte das Ziel, durch den Einsatz asymmetrischer Katalysatoren in $scCO_2$ eine chirale Induktion bei der Epoxidierung zu erreichen. Getestet wurden Inden und Styrol, zwei Substrate, die sich stahlinitiiert nicht effizient epoxidieren ließen. Eine IR-spektroskopische und chromatographische Untersuchung legten den Verdacht nahe, dass im Falle des Indens nicht das entsprechende Epoxid gebildet wurde, sondern ein Polycarbonat.⁷⁴

Nathalie Tanchoux konnte im Rahmen ihres Post-Doc-Aufenthalts die Ergebnisse reproduzieren und durch alkalische Aufarbeitung das zu erwartende Diol durch gaschromatographische und NMR-spektroskopische Messung qualitativ nachweisen.^{51, 75} Ferner waren elementaranalytische Untersuchungen mit der Bildung von Polyindencarbonat im Einklang.

Allerdings war bis zu diesem Zeitpunkt keine Quantifizierung der Reaktionsgemisch-Analyse vor und nach dem alkalischen Aufschluss erfolgt, so dass nicht klar war, ob die erhaltenen Diole tatsächlich aus gebildetem Carbonat hervorgegangen waren. Zudem wiesen die gaschromatographischen Analysen neben einer Vielzahl nicht zugeordneter Verbindungen mehrere Carbonylgruppen-haltige Verbindungen auf, so dass die erhaltenen IR-spektroskopischen und elementaranalytischen Evidenzen nicht eindeutig waren. Darüber hinaus wurden die untersuchten Materialien durch eine Fällungsstrategie gewonnen, die für die selektive und ausschließliche Isolierung polymerer Bestandteile nicht optimal geeignet war.

2.5 Versuche zur Mn-salen-katalysierten Epoxidierung / Polycarbonat-Bildung

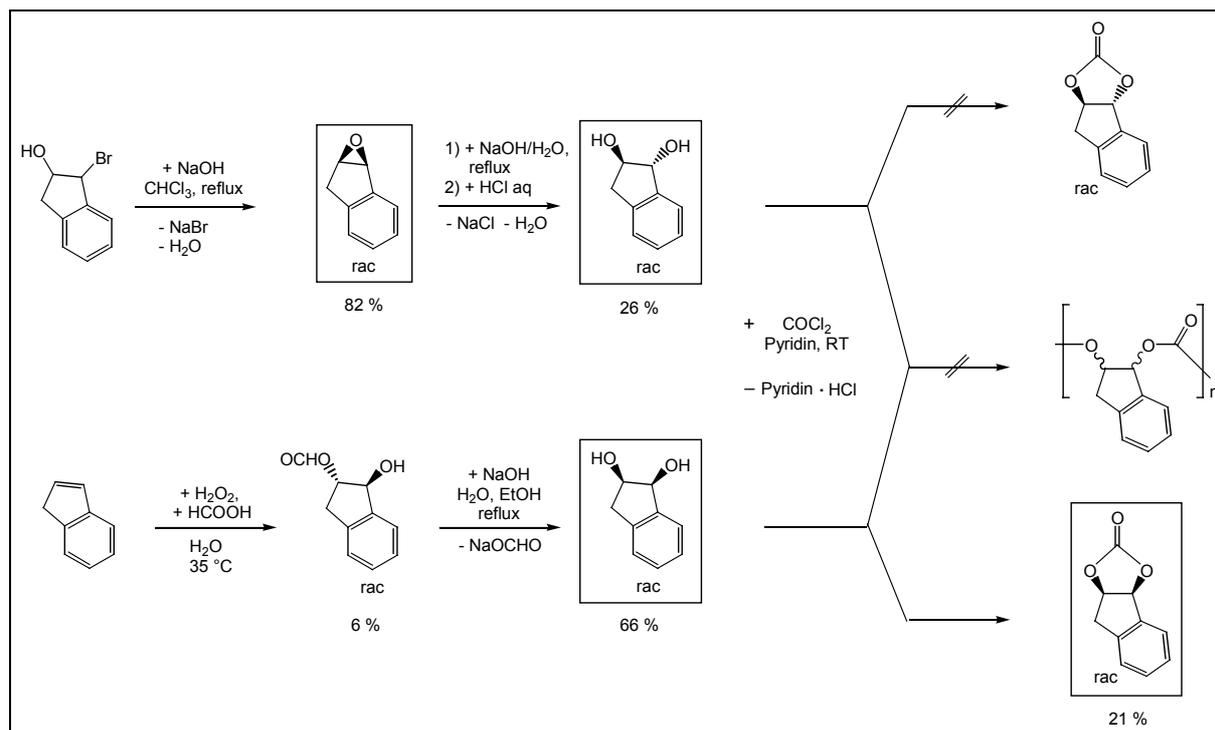
Um den Reaktionsverlauf der Oxidation von Alkenen in $scCO_2$, in Gegenwart des Mn-salen-Katalysators, hinsichtlich einer möglichen Carbonatsynthese endgültig aufzuklären, wurde zu Projektbeginn unmittelbar an die Ergebnisse der Voruntersuchungen angeknüpft. Nach Reproduktion des beschriebenen Schlüsselexperiments analog Schema 3 musste das erhaltene Reaktionsgemisch zunächst vollständig qualitativ und quantitativ analysiert werden.



Schema 3. Reaktionsbedingungen für die postulierte Bildung von Polycarbonat

Da Indenoxid, das entsprechende *cis*- oder *trans*-Diol, das cyclische 5-Ring-Carbonat und das Polycarbonat des Indens kommerziell nicht erhältlich sind und letzteres bisher in der Literatur nicht beschrieben ist, wurde versucht, diese Referenzmaterialien zu synthetisieren um notwendige analytische Daten zu erhalten. Die gewählten Synthesesequenzen unter Angabe der erzielten Ausbeuten sind in Schema 4 dargestellt.

Wie zu erkennen, konnte das Polycarbonat des Indens in einem ersten Versuch nicht dargestellt werden. Aufgrund der risikoreichen Verwendung des extrem toxischen und flüchtigen Phosgens wurde von weiteren Experimenten im Lichte der Untersuchungsergebnisse abgesehen. Auf Antrieb gelang allerdings die Darstellung der übrigen o.g. Referenzmaterialien, die allesamt in Reinheiten >97% (GC-FID) isoliert werden konnten. Mit Hilfe von GC-MS-Untersuchungen wurden dann Retentionszeiten und EI-Spektren dieser Verbindungen bestimmt, was die anschließende Reaktionsgemisch-Analyse auf fundierter Basis ermöglichte.



Scheme 4. Gewählte Synthesesequenzen und erzielte Ausbeuten zur Synthese wichtiger Referenzmaterialien

Da analytische Daten des Polyindencarbonats nicht gewonnen werden konnten und die aufgenommenen IR- oder NMR-Spektren des Reaktionsgemischs wenig aussagekräftig waren, wurde im Anschluss versucht, polymere Bestandteile unter Einsatz verschiedener Techniken zu isolieren. Die im Falle des Polycyclohexyl-Carbonats etablierte Fällung einer konzentrierten Rohprodukt-Methylenchlorid-Lösung in Methanol lieferte eine homogene Lösung und erwies sich demzufolge beim Aufarbeiten dieses Reaktionsgemisches als unbrauchbar.^{54, 57, 72}

Bei Substitution des Methanols gegen unpolare Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise *n*-Pentan, wurde hingegen eine Fällung beobachtet. Da aber davon auszugehen war, dass auch polare, monomere Bestandteile hierdurch gefällt werden, wurde eine indirekte GC-Analysenmethode entwickelt, um im Isolierungsprozess eine Ab- bzw. Anreicherung polymerer Bestandteile aufzuzeigen. Die jeweilige Probe wurde hierzu nach destillativer Lösemittelentfernung 2.0 h im Feinvakuum bei Raumtemperatur getrocknet, gewogen und mit definierten Mengen an *n*-Decan als interner GC-Standard versetzt. Als Indikator für den Monomergehalt wurde der Summenparameter MP (Summe Monomolekularer Produkte) definiert, der folgendermaßen berechnet wurde:

- die Empfindlichkeit der automatischen Integration der GC-FID-Signale wurde derart gewählt, dass die 22 ± 1 stärksten Peakflächen integriert wurden;
- diese Peakflächen wurden addiert und mit einem willkürlich gewählten Response-Faktor 1.5 multipliziert, um die geringere Empfindlichkeit des FID gegenüber oxidierten Produkten in erster Näherung auszugleichen;
- $$MP = [m(n\text{-Decan}) \cdot PF(\text{Produkt}) \cdot 1.5] \cdot [PF(n\text{-Decan}) \cdot m(\text{Produkt})]^{-1}$$

Dieser Methodik gemäß wurde zunächst die Eignung von *n*-Pentan, Cyclohexan und Diethylether als Fällungsmittel untersucht. Verwendet wurde für diese Untersuchung ein Rohprodukt – das in Methylenchlorid gelöst – mit wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und anschließend über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet wurde. Durch diesen vorgeschalteten, basischen Waschschrift konnte die enthaltene Pivalinsäure bereits abgetrennt werden. Das gewonnene Substanzgemisch wurde in Methylenchlorid gelöst und in 3 Aliquote geteilt. Diese wurden unter starkem Rühren in identische Volumina der o.g. Fällungsmittel unter starkem Rühren zugetropft.

Diethylether zeigte sich als Fällungsmittel ungeeignet, da nur Spuren an Feststoff ausgefällt wurden. Bei Verwendung von *n*-Pentan und Cyclohexan wurden die Phasen durch Zentrifugieren getrennt, destillativ vom Lösungsmittel befreit, 2.0 h im Feinvakuum getrocknet, gewogen und die vordem flüssigen Phasen nach *n*-Decan-Zugabe GC-analytisch in Dichlormethan vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6 veranschaulicht. Da der lösliche Bestandteil bei Verwendung von Cyclohexan einen deutlich höheren Anteil an erfassbaren, monomolekularen Produkten aufwies, wurde dieses Fällungsmittel als das Geeignetere zur Entfernung monomolekularer Bestandteile identifiziert. Daher wurde bei anschließenden Fällungs- oder Extraktionstechniken ausschließlich Cyclohexan verwendet.

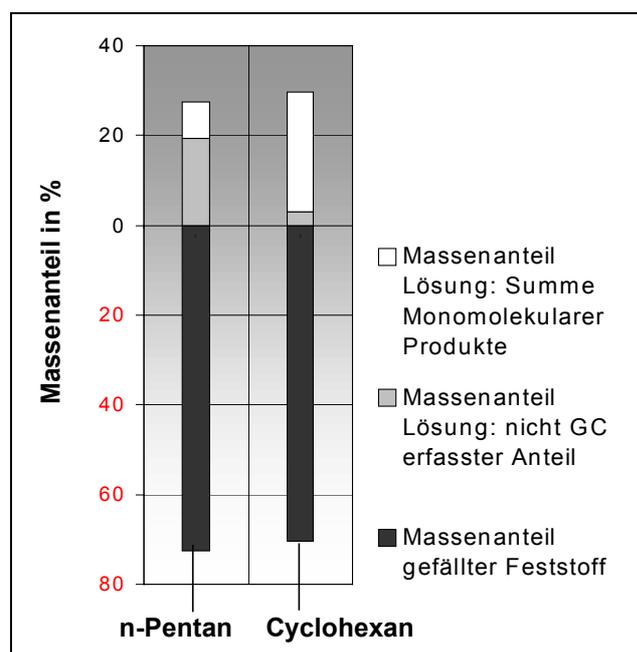


Abbildung 6. Untersuchung verschiedener Fällungsmittel

Eine Mehrfachfällung lieferte die sukzessive Aufhellung des Niederschlags von gelb nach beige, wobei nach der dritten Fällung noch 27% der ursprünglichen Reaktionsmasse erhalten wurde. In Abbildung 7 sind die MP-Werte der erhaltenen Niederschläge aufgeführt. Man erkennt, dass durch diese Fällungsmethodik keine Anreicherung polymerer Bestandteile erreicht wird. Darüber hinaus kann aus den Daten kein Trend abgeleitet werden, was entweder durch starke Schwankungen in der Messmethodik oder durch Instabilitäten des Produkts erklärt werden kann.

Ferner wurde versucht, das Rohprodukt durch Heiß-Extraktion mit Cyclohexan von monomeren Bestandteilen zu befreien. Hierzu erfolgte die Herstellung einer konzentrierten Dichlormethan-Lösung, die in eine Celite enthaltene Fritte eingebracht wurde. Unter Erwärmung wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum abgezogen und anschließend das an Celite sorbierte, fein verteilte Rohprodukt zunächst mit Cyclohexan heiß extrahiert. Anschließend erfolgte eine Extraktion mit Dichlormethan extrahiert und eine Bestimmung des MP-Werts dieser Fraktion. Auch unter Verwendung dieser Methodik konnte keine Abreicherung an monomolekularen Bestandteilen festgestellt werden.

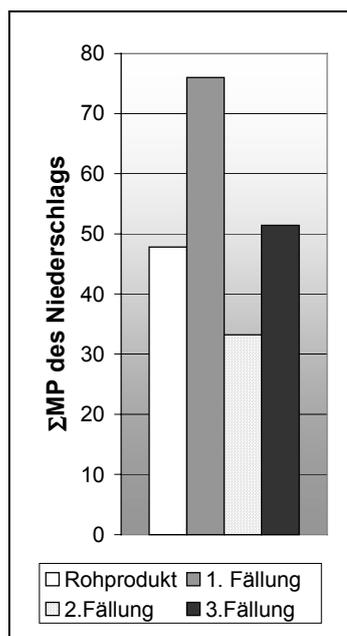


Abbildung 7. Einfluss von Mehrfachfällen auf den Monomergehalt des Niederschlags

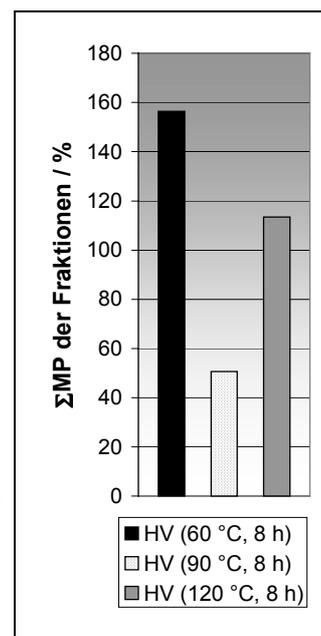
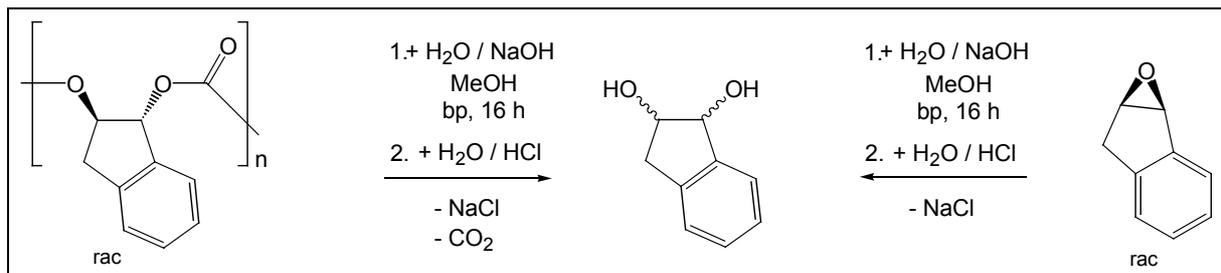


Abbildung 8. Versuch der Abtrennung monomolekularer Bestandteile im Hochvakuum bei verschiedenen Temperaturen

Die dritte Isolierungs-Strategie basierte auf der Verdampfung der monomolekularen Bestandteile bei verschiedenen Temperaturen im Hochvakuum. Hierzu wurde ein Rohprodukt verwendet, welches zunächst dreimal umgefällt worden war, woraus ein beiges Pulver gut händelbarer Konsistenz resultierte. Es erfolgte eine Fraktionierung in drei Aliquote, welche für jeweils 8 h bei a) 60 °C, b) 90 °C und c) 120 °C dem HV ausgesetzt wurden. Zugehörige MP-Werte sind in Abbildung 8 aufgeführt, die erkennen lassen, dass auch diese Methodik für eine Anreicherung polymerer Bestandteile ungeeignet ist. Die starken Schwankungen könnten erneut einem Messfehler zugeordnet werden, obwohl die Instabilität des Rohprodukts meines Erachtens für realistischer gehalten wird. Dieses zeigte sich auch bei mehrmaliger Messung ein und derselben Probe nach erfolgter Fällung. Bei unmittelbarer Vermessung erhielt man meist niedrigere MP-Werte als zu einem späteren Zeitpunkt. Ein gegenteiliger Trend wurde in keinem Fall beobachtet. Konsistent mit dieser Beobachtung ist die Veränderung der Farbe und Konsistenz aller hier gefällten Substanzgemische bei längerem Stehen, was verlangsamt auch unter inerter Argon-Atmosphäre eintritt.

Aufgrund der unbefriedigenden Isolierungsergebnisse wurde von weiteren diesbezüglichen Versuchen abgesehen. Stattdessen erfolgte eine alkalische Hydrolyse der Rohprodukt unter Sauerstoff-Ausschluss ausgesetzt, die unter CO₂-Eliminierung vorhandenes Polycarbonat in *trans*-Diol und

vorhandenes cyclisches Carbonat in *cis*-Diol umwandelt (Schema 5). Ebenfalls wird hierbei vorhandenes Epoxid zumindest teilweise in *trans*-Diol überführt. Zusätzlich erscheint unter den Reaktionsbedingungen eine Isomerisierung der Alkoholfunktion in der reaktiven Benzylstellung realistisch. Daher ist eine Diskriminierung in die zugrunde liegenden Spezies kaum möglich und erfordert somit die Berücksichtigung beider Diole in der Ausbeute-Berechnung. Trotzdem lässt sich bei Kenntnis der Diol- und Epoxidgehalte vor und nach dieser Hydrolyse auf den ursprünglichen organischen Carbonatgehalt des Rohprodukts schließen.



Schema 5. Quantifizierung des Polycarbonatgehalts in der Reaktionsmischung mit Hilfe einer alkalischen Hydrolyse in die zugrunde liegenden Diole

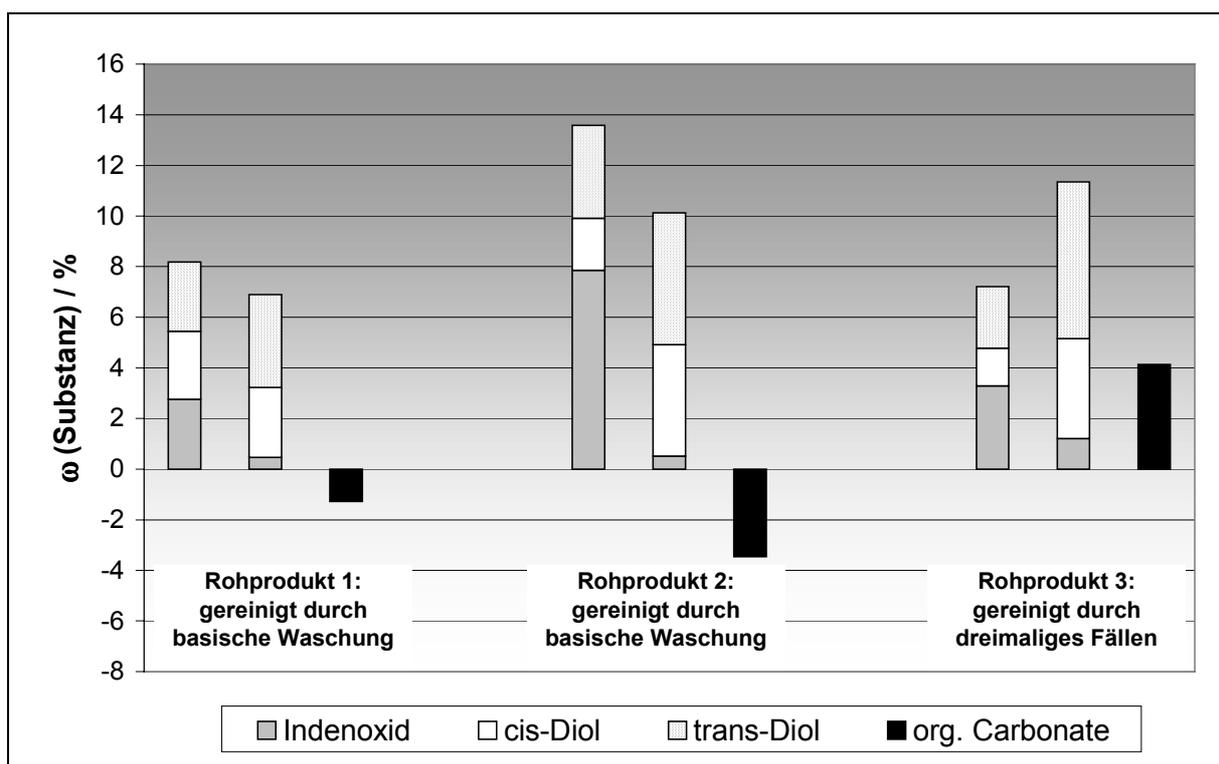


Abbildung 9. Stoffbilanz bzgl. der Bildung organischer Carbonate in drei voneinander unabhängigen Rohprodukten

In Abbildung 9 ist eine solche Bilanz für drei unabhängige Rohprodukte gezeigt. Der schwarze Balken entspricht der Differenz der Diol- und Epoxidgehalte vor und nach der Hydrolyse und korreliert demzufolge mit dem organischen Carbonatgehalt der Probe. Unter Berücksichtigung der Fehler-

grenzen kann in keinem der untersuchten Rohprodukte von einem signifikanten Gehalt an organischem Carbonat ausgegangen werden.

Weitere Hinweise, die gegen die Bildung von Polycarbonaten sprechen, basieren auf durchgeführten online-Messungen. Die Verwendung der Hochdruck-ATR-FT-IR-Spektroskopie (Abschnitt 5.2.5.2 und 5.3) zeigte, dass nach vorangegangener Signalnivellierung bereits nach 20 min 85% der endgültigen Absorptions-Intensität im Carbonylschwingungs-Bereich bei einer Temperatur von 52 °C erreicht wurde (Abbildung 10, Abbildung 11). Derart schnelle CO₂-Epoxid-Copolymerisationen sind in der chemischen Literatur ohne Präzedenz.

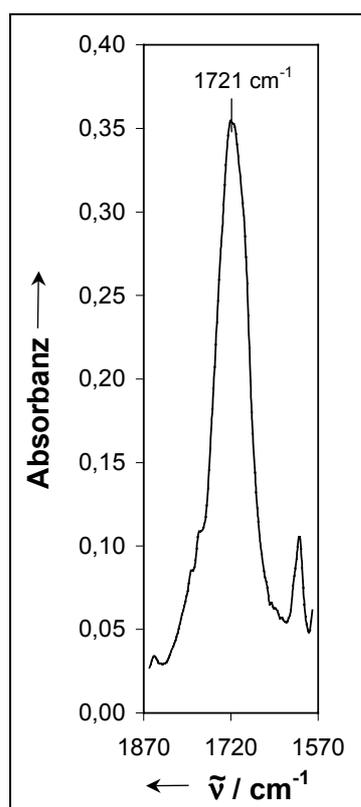
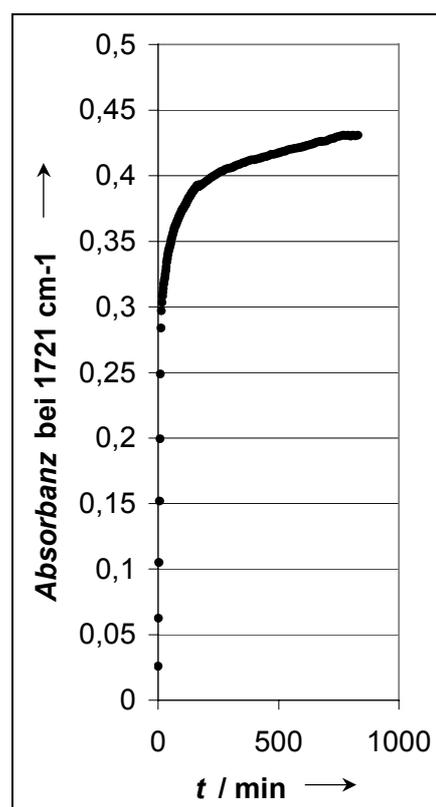


Abbildung 10. Online-ATR-FT-IR-Spektrum des Carbonylschwingungsbereichs nach einer Reaktionszeit von 60 min

Abbildung 11. Zeitaufgelöste Bandenintensität der Carbonylschwingungsbande bei 1721 cm⁻¹



Online GC-MS-Messungen belegen vielmehr die rasante Weiteroxidation des Indenoxids (Abbildung 12). Wichtige Zwischenstufen scheinen die gezeigten Dialdehyde zu sein. Stabile Reaktionsprodukte aus einer Vielzahl gebildeter Spezies sind erstens Isochroman-1,3-dion, welches im Reaktionsgemisch nach Entspannung kristallin anfiel, und zweitens Phthalsäureanhydrid. Beide Produkte sind durch das online-Probensampling – vermutlich aufgrund von vorzeitiger Abscheidung – aber nur schwer zu erfassen, weshalb man hier eine große Diskrepanz zwischen den online- und offline-Resultaten feststellt. Ähnlich unselektive Oxidationsprozesse werden für 1,2-Dehydronaphthalin als Vinylaryl-Verbindungen unter äquivalenten Reaktionsbedingungen gefunden. Im Gegensatz dazu wird Styrol in ca. 60%igem Umsatz in ein Gemisch aus Benzoesäure und Acetaldehyd (~5 : 1) überführt. Dieses Ergebnis stellt einen lohnenswert erscheinenden Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen dar. Die erhaltenen Produktselektivitäten sind tabellarisch unter Abschnitt 5.4.3.4 angegeben.

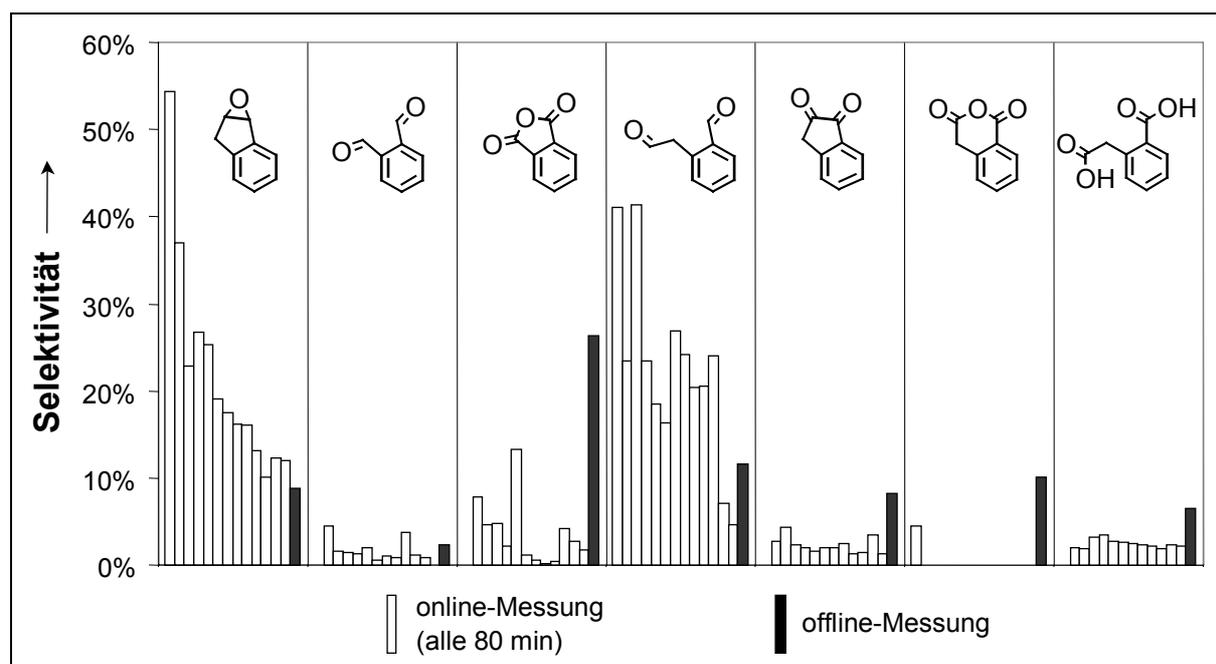


Abbildung 12. Bei der Indenoxidation durch GC-Vermessung detektierte Monomeraselektivitäten unter online- und offline-Bedingungen

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen der Zusatz des Mn-salen-Katalysators keinen Einbau von CO₂ in epoxidischen Intermediaten bewirkt, sondern parallele oder nachgeschaltete Oxidationskanäle öffnet.

2.6 Versuche zur Zink katalysierten Polycarbonat-Synthese

Da die *in situ*-Synthese von Polycarbonaten aus Alkenen, Sauerstoff, Pivalaldehyd und CO₂ unter Verwendung des Mn-salen-Katalysators zwar die Epoxidierung ermöglicht, jedoch anstelle der Carbonatbildung unselektive Weiteroxidationen fördert, stellt sich die Frage, welche Komponenten der Reaktionsmischung den Einbau von CO₂ stören. Ein für die Reaktion von Epoxiden und CO₂ optimierter Katalysator ist Abbildung 13 gezeigt. Dieser in *sc*CO₂ lösliche, auf Zinkoxid basierende Komplex wurde in der Arbeitsgruppe um Beckman erstmals synthetisiert⁵⁹ und in den folgenden Experimenten verwendet, um den Einfluss der oben angegebenen Reaktanden / Koppelprodukte auf die Literatur etablierte katalytische Polycarbonat-Synthese unter Verwendung von Cyclohexenoxid zu überprüfen.

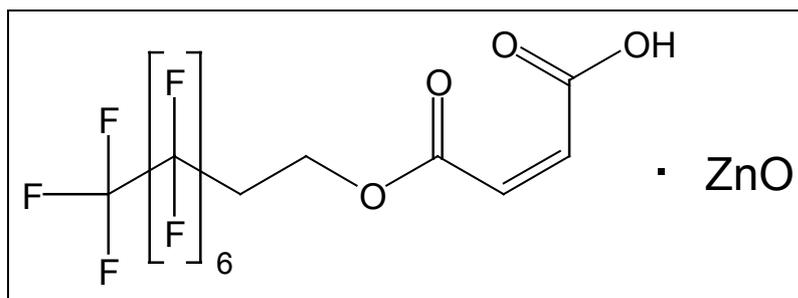


Abbildung 13. Stöchiometrische Zusammensetzung des in $scCO_2$ löslichen *Beckman*-Katalysators

Zunächst erfolgte ein Experiment zu Vergleichszwecken ohne Zusatz der in Frage kommenden Störkomponenten. Die Reaktionsbedingungen wurden aus der oben aufgeführten Arbeit [59] adaptiert, mit dem Unterschied, dass das Cyclohexenoxid direkt mit dem Katalysator in den Reaktor eingebracht wurde. In der zitierten Arbeit wurde das Cyclohexenoxid zunächst mit dem verwendeten CO_2 verdünnt und dann in den bereits temperierten ($T = 110\text{ °C}$) und Katalysator haltigen Reaktor transferiert. Aus dieser abgeänderten Versuchsmethodik wird die Diskrepanz in den stark voneinander abweichenden Ausbeuten erklärbar, die in der vorliegenden Arbeit nur bei etwa 5% lag. Dennoch konnten mit diesem Ansatz etwa 900 mg Polymer isoliert werden. Die Selektivität von Polycarbonat : Polyether liegt entsprechend NMR-spektroskopischer Charakterisierung bei etwa 97 : 3, was mit der Literaturangabe übereinstimmt.⁵⁹

Der Zusatz von 0.1 Äquivalenten Pivalinsäure – dem Koppelprodukt des Coreduktans unter *Mukaiyama*-Reaktionsbedingungen – führte, unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen, zu einer vollständigen Reaktionshemmung. Abbildung 14 zeigt die erhaltenen online Reaktionsspektren nach 60 min Reaktionszeit mit und ohne Zusatz der Pivalinsäure. In beiden Fällen wurde beim erstmaligen Erreichen der Soll-Reaktionstemperatur des vollständig beladenen Reaktors die „Hintergrund-Absorption“ nivelliert und im folgenden gegen diesen Hintergrund gemessen. Hieraus erklärt sich das Fehlen der Eduktbanden in den dargestellten Spektren. Getestet wurde darüber hinaus der Einfluss von 0.1 Äquivalenten Pivalinsäuremethylester. Dieser entspricht dem Koppelprodukt des Methylacetals des Pivalaldehyds – einem potentiellen Coreduktans höherer Gruppentoleranz.⁷⁶ Die NMR-spektroskopische Produktcharakterisierung zeigte, dass die Polymerausbeute nur noch bei 1% lag, was den störenden Einfluss auch dieses verhältnismäßig unreaktiven Substrats kennzeichnet. Auch der Einfluss von Sauerstoff wurde untersucht. Der Zusatz von 0.4 Äquivalenten molekularen Sauerstoffs führte zu einem vergleichbaren Umsatz wie unter Referenzbedingungen – allerdings beobachtete man nun die drastisch erhöhte Bildung von Polyether (Selektivität 60%) gegenüber Polycarbonat (40 %).

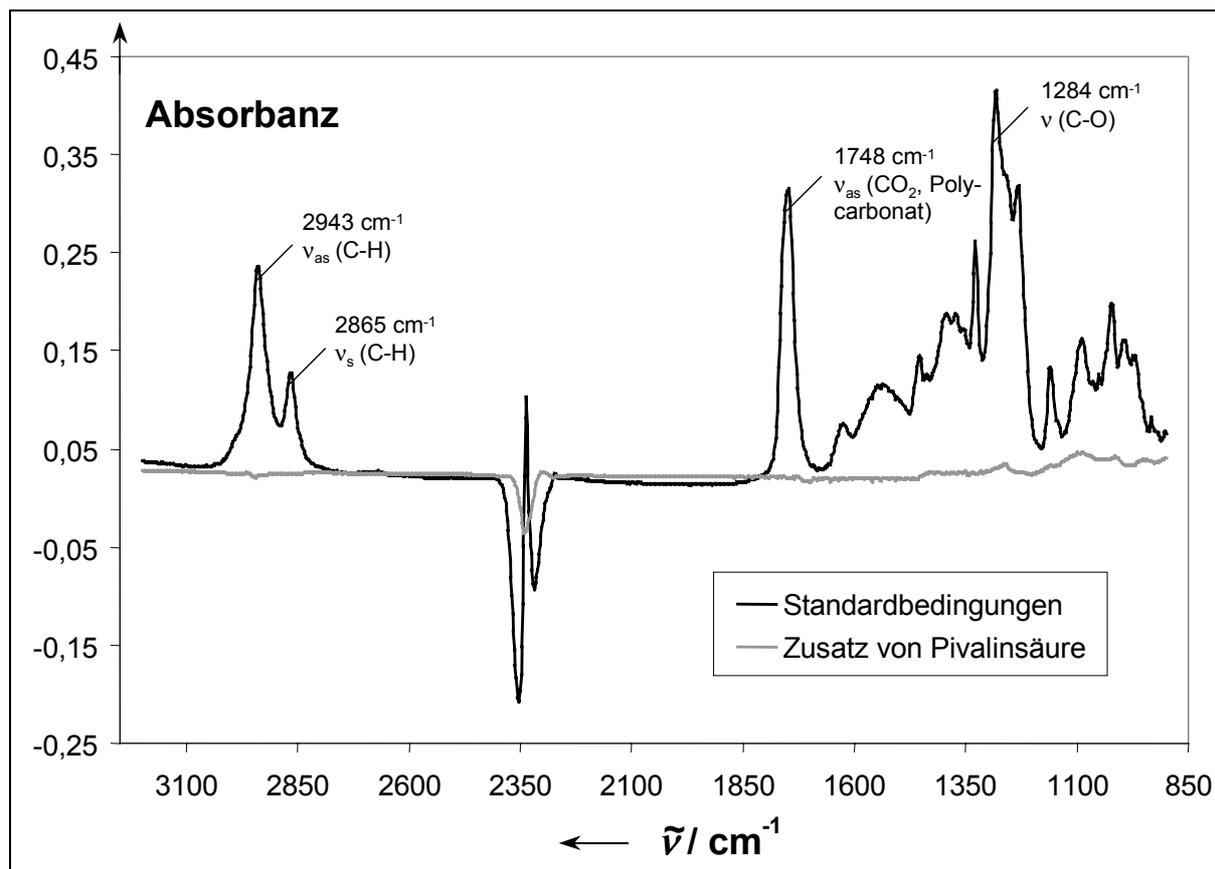
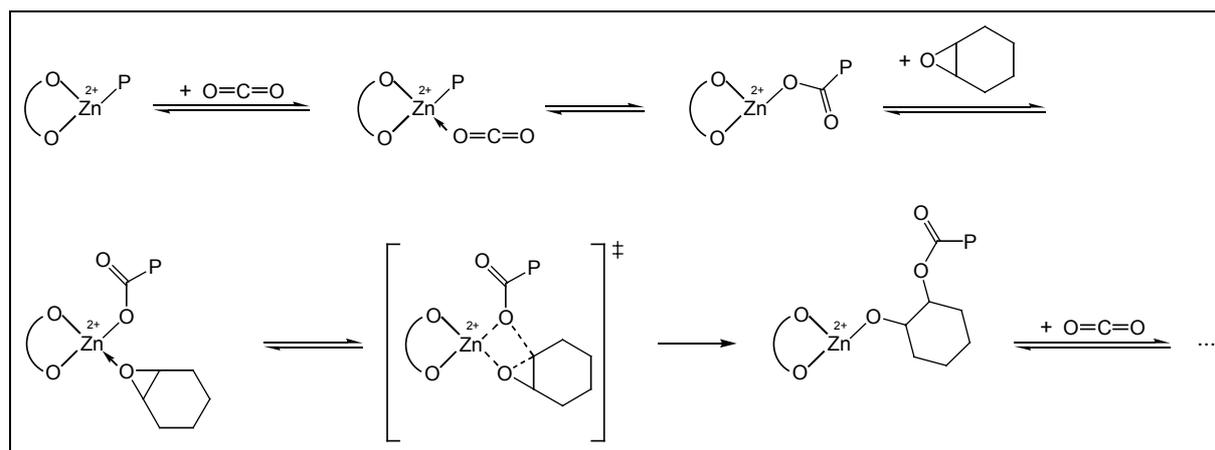


Abbildung 14. IR online Spektren der Reaktionsgemische mit und ohne Zusatz von 0.1 Äquivalenten Pivalinsäure nach einer Reaktionszeit von 60 min

Eine Erklärung für die beobachteten Additiv-Einflüsse ist auf Grundlage von Reaktions-Schema 6 möglich, das in der chemischen Literatur allgemein akzeptiert wird.^{57, 72, 77}



Schema 6. Allgemein akzeptierter Reaktionsmechanismus für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und Kohlendioxid an Zn(II)-Metallzentren

So ist davon auszugehen, dass die getesteten Koppelprodukte der Coreduktantien aufgrund ihrer höheren O-Donor-Stärke sich bevorzugt an die Lewis-sauren Zn-Zentren binden und die reversiblen Ligandadditions-Reaktionen sowohl des Kohlendioxids als auch des Cyclohexenoxids verhindern. Die

drastisch höhere Selektivität in Bezug auf die Bildung von Polyether unter Anwesenheit von molekularem Sauerstoff liefert hierfür einen guten Hinweis: es erscheint plausibel, dass die verstärkte Blockpolymerisation von Cyclohexenoxid auf eine Blockierung potentieller CO₂-Koordinationsstellen am Metallzentrum durch Sauerstoff zurückzuführen ist. Darüber hinaus ist mit einem nachteiligen Einfluss der präsenten Brønsted-Säure durch Protonierung der gezeigten Intermediate zu rechnen, was eine Hydrolyse der Metall-O-Bindungen wahrscheinlich werden lässt.

2.7 Versuche zur Cr-salen-katalysierten Polycarbonat-Synthese

Aufbauend auf den Erfahrungen mit dem Zink-System, wurde im einem letzten Teilprojekt dieser Studie versucht, Cyclohexylcarbonat aus Cyclohexen mit Hilfe eines 2-Sufen-Prozesses zu synthetisieren. Hierzu wurde zunächst Cyclohexen stahlinitiiert mit O₂/Pivalaldehyd epoxidiert, wobei die entstehende Pivalinsäure durch die Anwesenheit von wasserfreiem Natriumcarbonat gebunden werden sollte. Das ausreagierte Reaktionsgemisch wurde dann *in situ* mit einem neuen, hochaktiven Cr-salen-Katalysator, der von *Nguyen* und Mitarbeitern erstmals in der katalytischen Carbonatsynthese eingesetzt wurde, versetzt (Abbildung 15).⁴⁷ Dieser wurde zusätzlich mit Dimethylaminopyridin aktiviert. Für diese Katalysatorklasse nimmt man im allgemeinen eine höhere Toleranz gegenüber Lewis-Basen an.

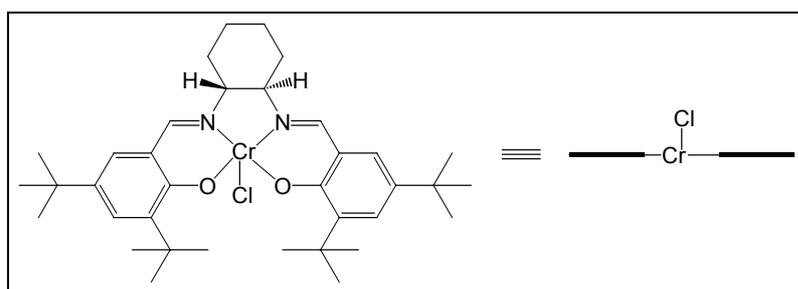


Abbildung 15. Valenzstrukturformel und später verwendetes Symbol des für die Synthese von Poly-cyclohexyl-Carbonat in einer 2-Stufen-Reaktion eingesetzten Katalysators

Die während der Reaktion durchgeführte GC-online-Messung bestätigte die Bildung von Cyclohexenoxid (Abbildung 16), aber nur eine partielle Absorption der Pivalinsäure unter starkem Rühren bei Raumtemperatur (Tabelle 1).

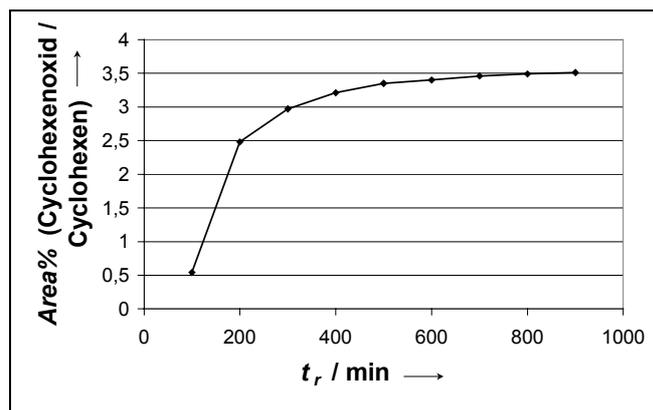


Abbildung 16. GC-online-Messung zur Umsatzabschätzung der Edelstahl-initiierten Epoxidierung des Cyclohexens

Tabelle 1. Nachweis der partiellen Pivalinsäure-Absorption

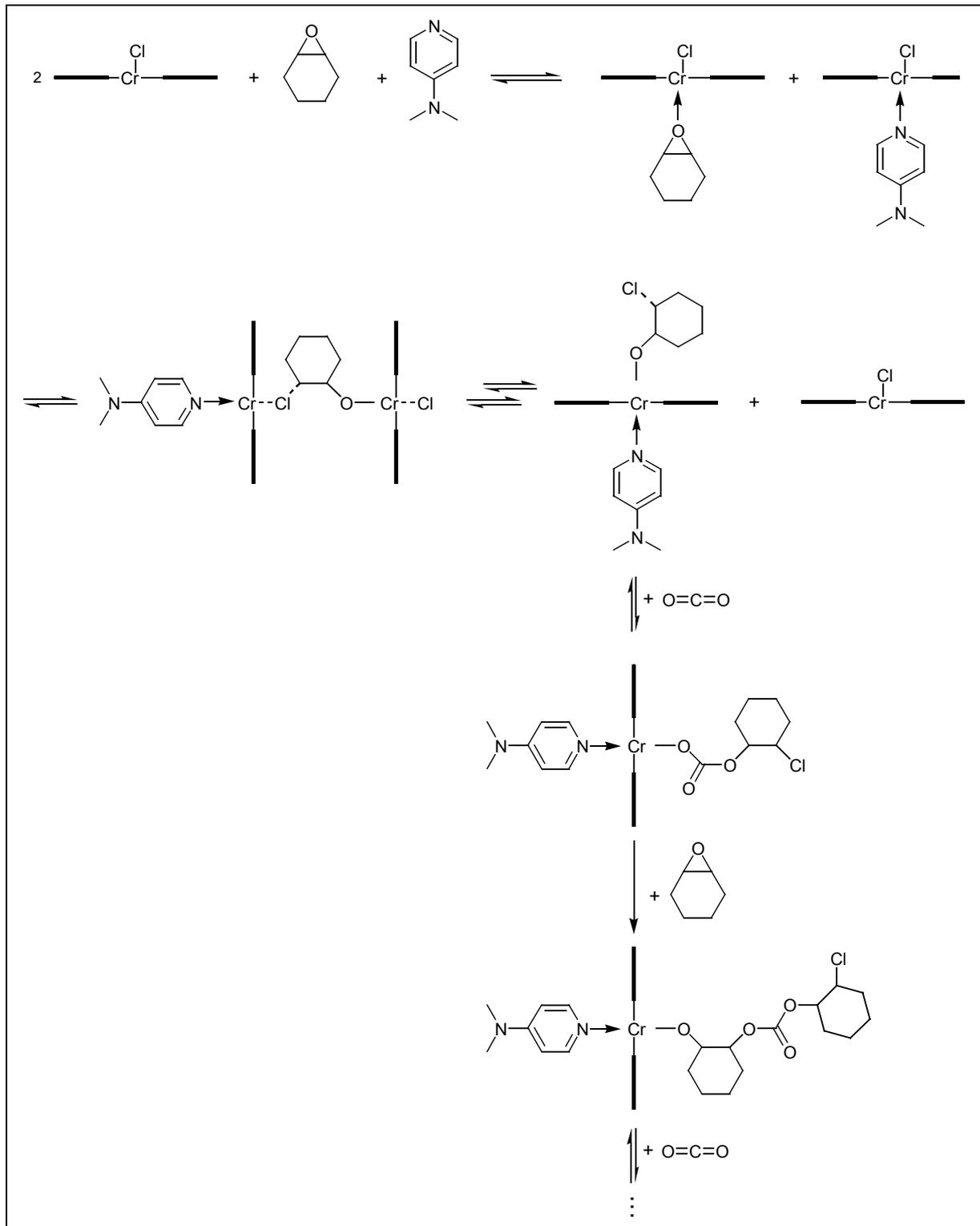
t _r / min	area% (Pivalinsäure / Cyclohexen)
900	3,20
1140*	1,08
2200*	1,65

* unter starkem Rühren bei Raumtemperatur

Nach 36 h Reaktionszeit wurde der Reaktor auf 110 °C erhitzt und der Katalysator samt DMAP in einer toluolischen Lösung zugegeben. Eine GPC-Analyse des Reaktionsgemisches nach weiterer 18-stündiger Reaktionszeit konnte die Bildung polymerer Bestandteile in signifikanten Mengen allerdings nicht nachweisen. D.h. auch unter Verwendung dieser Methodik ist kein Polycarbonat entstanden. Eine Erklärung ist erneut auf Grundlage Literatur-bekannter mechanistischer Vorstellungen für dieses Katalysatorsystem möglich, die in Schema 7 gezeigt werden:^{72, 78}

Wie man erkennt, wird die Generierung der katalytisch aktiven Spezies hierbei durch eine Epoxid-Ringöffnung einer trimolekularen Aggregationseinheit, bestehend aus zwei Cr-III-salen-Komplexe und dem verbrückendem Cyclohexenoxid, postuliert. Die erstmalige Ringöffnung entspricht hierbei der intermolekularen Variante der in Schema 6 gezeigten Wechselwirkung zweier koexistierender Lewis-Säure-Lewis-Base-Paare in vicinaler Position. Neben den bereits unter Abschnitt 2.6 diskutierten, möglichen Störeinflüssen der Koppelprodukte ist unter diesen Reaktionsbedingungen zusätzlich davon auszugehen, dass die anwesende Pivalinsäure die aktivierende Wirkung des DMAP durch Protonierung unterdrückt.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass eine *in situ*-Synthese von Polycarbonaten aus Alkenen, Sauerstoff und in scCO₂ löslichen organischen Coreduktantien auch mit Cr-salen-Katalysatoren nicht möglich ist.



Schema 7. In der chemischen Literatur angenommener Mechanismus für die katalytische Copolymerisation von Cyclohexenoxid und Kohlendioxid unter Verwendung von Cr(III)-salen-Komplexen und aktivierenden Lewis-Basen (hier DMAP)

3 SELEKTIVE OXIDATIONEN VON ALKANEN MIT MOLEKULAREM SAUERSTOFF IN KOMPRIMIERTEM KOHLENDIOXID

3.1 Hintergrund dieser Untersuchung aus dem Blickwinkel industrieller Verfahren

Trotz der immer stärker werdenden Forderung nach alternativen Rohstofftechnologien, sei es auf der Grundlage von Werkstoff-Recycling oder dem Konzept der Nachwachsenden Rohstoffe, werden Erdgas und Erdöl zumindest in den nächsten Jahrhunderten die entscheidenden Rohstoffe für die chemische Produktion organischer Verbindungen bleiben. Heutzutage werden über 90% der organischen Chemikalien aus Erdöl gewonnen. Solange diese Ressourcen in ausreichendem Maße leicht verfügbar sind bzw. durch immer effizienter werdende Technologien aus ehemals unökonomisch erscheinenden Quellen erschlossen werden, wird nach derzeitigem Wissensstand keine andere Rohstoffbasis in der Lage sein, unter einem vergleichbaren Kosten-Niveau wesentliche Anteile des Feedstocks der Synthesechemie zu substituieren.⁷⁹

Nicht-funktionalisierte und gesättigte Kohlenwasserstoffe sowie, in untergeordnetem Maße, Benzol und Alkylaromaten stellen die mit Abstand dominierenden Bestandteile in diesen wichtigen Vorkommen dar. Eine Transformation der chemisch wenig reaktiven Paraffine und Naphthene in selektiv umwandelbare Basischemikalien gelingt heutzutage im wesentlichen durch das stark endotherme und damit sehr Energie-intensive Steamcracken der Naphtha-Destillations-Fraktion in ungesättigte Verbindungen bei Temperaturen zwischen 800 und 900 °C (Mitteltemperaturpyrolyse, MTP). Unter Kettenverkürzung werden hierbei neben Methan (~15%) vorwiegend Monoolefine niedriger C-Zahl wie Ethen (~30%), Propen (~14%), Butadien (~4%) und die Monobutene 1-Buten, 2-Buten und Isobuten (zusammen ca. 4%) gebildet. Diese Fraktion wird als *Crackgas* bezeichnet und macht etwa 70% der erhaltenen Produktverteilung aus. Die verbleibenden 30% bestehen aus dem sogenannten *Crackbenzin*, das neben Isopenten, Isopren und Cyclopentadien v.a. aromatische Kohlenwasserstoffe (30-45% Benzol, ca. 20% Toluol und 5-10% Xylole) enthält.

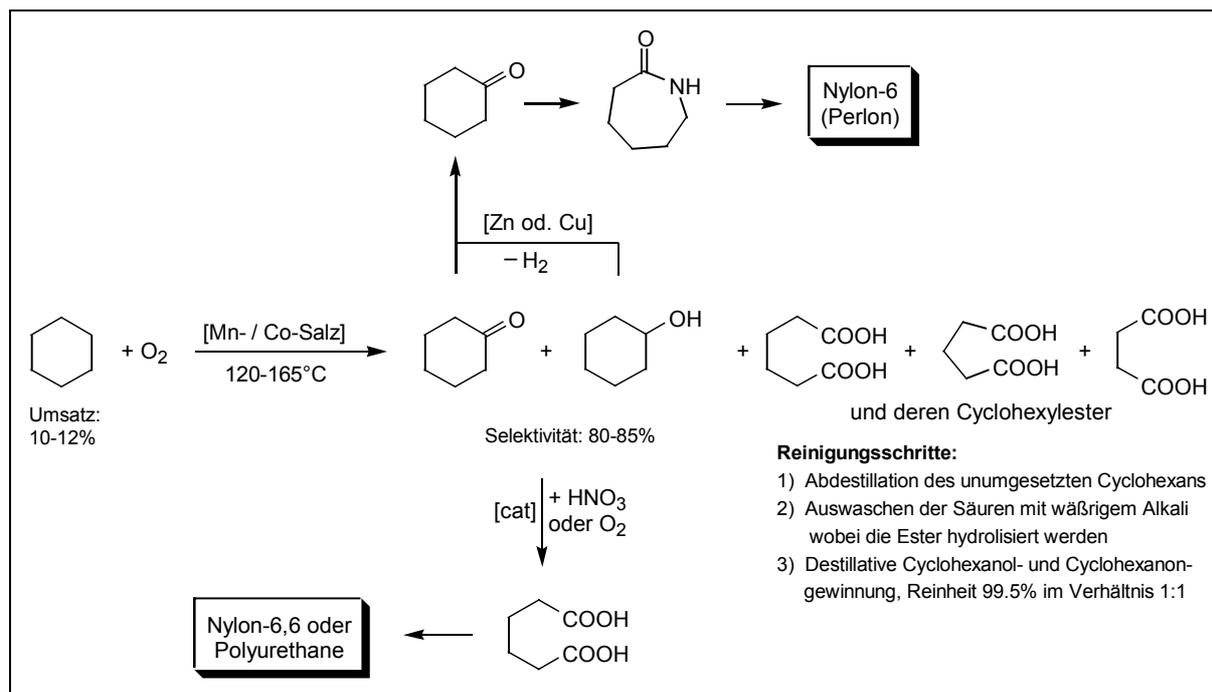
Die oben aufgeführten Aromaten werden zusätzlich durch Reformieren des Schwerbenzins erhalten. Hierbei handelt es sich um einen katalytischen Raffinerieprozess, der unter Einsatz von Platin und Rhenium dotiertem Aluminiumoxid bei Temperaturen zwischen 490 und 540 °C durch-

geführt wird. Anwesende Naphthene (Cycloalkane) werden durch diese Behandlung zu aromatischen Kohlenwasserstoffen dehydriert. Gleichzeitig erfolgt unter diesen Reaktionsbedingungen die Nachbildung der Naphthene durch dehydrierende Cyclisierung vorhandener Paraffine.^{80, 81} Die Wahl derart hoher Temperaturen beim Crackprozess hat weniger kinetische als vielmehr thermodynamische Gründe: erst bei Temperaturen $>750\text{ °C}$ wird die freie Bildungsenthalpie für die Formierung von Ethen kleiner als die von Ethan. Für die Darstellung von Acetylen sind sogar Temperaturen $>1400\text{ °C}$ nötig (Hochtemperaturpyrolyse, HTP).

Aufgrund des enorm hohen Energiebedarfs oben beschriebener Transformationen ist der alternative Ansatz einer direkten Alkanoxidation sehr attraktiv. Diese exothermen Reaktionen liefern unter drastischer Energie- und damit Ressourcen-Einsparung nützliche Oxigenate, die nach destillativer Isolierung, analog den Alkenen, eine ganze Bandbreite selektiv verlaufender Folgereaktionen ermöglichen. Die hier vorliegende Untersuchung zur Alkanoxidation lässt sich auch in diese Strategie einordnen. Geeignete Oxidationsmittel lassen sich aus Gründen der Ökonomie in der Bulk-Chemikalien-Produktion auf molekularen Sauerstoff und Chlor eingrenzen.

Obwohl in akademischer und industrieller Forschung z.Zt. eine Vielzahl derartiger Oxidationen untersucht werden, basieren im Bereich der extrem leicht zugänglichen C_1 - C_6 -Alkane nur fünf industrielle Produktionsverfahren auf einer derartigen oxidativen Funktionalisierung : i) Chlorierung von Methan zu Chlormethanen, ii) Oxidation von *n*-Butan zu Essigsäure oder Maleinsäureanhydrid, iii) Oxidation von Isobutan zu *tert*-Butylhydroperoxid und iv) Oxidation von Cyclohexan zur Herstellung von Cyclohexanon oder Cyclohexanol.⁸² Stellvertretend wird im folgenden auf die letztgenannte Reaktion, aufgrund ihrer konzeptionellen Nähe mit dieser Untersuchung, näher eingegangen (Schema 8).

Nur etwa 15% des für die Oxidation eingesetzten Cyclohexans wird direkt aus dem Erdöl durch Destillation gewonnen. Der entscheidende Feedstock stammt hier aus einer vollständigen Benzol-Hydrierung. In einer ersten Stufe wird das erhaltene Cyclohexan in einer Metall-katalysierten, radikalischen Reaktion mit molekularem Sauerstoff in Cyclohexyl-hydroperoxid umgesetzt. In einem separaten Reaktor reagiert dieses Cobalt katalysiert mit 80-85%iger Selektivität in ein Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol ab. Gleichzeitig entstehen die in Schema 8 aufgeführten Nebenprodukte, was eine Umsatzsteigerung jenseits der 12%-Marke kontraproduktiv werden lässt. Nach Isolierung kann das KA-Öl (Keton-Alkohol-Gemisch) direkt zu Adipinsäure oxidiert werden. Letztere Substanz stellt den entscheidenden Precursor für Nylon-6,6 und wichtige Polyurethan-Klassen dar. Zur Synthese des ϵ -Caprolactams, dem Vorläufer des Nylon-6 (Perlon), benötigt man reines Cyclohexanon, welches metallkatalytisch durch Dehydrierung des KA-Öls bei Temperaturen zwischen 400 und 450 °C und Atmosphärendruck erhalten wird. Beide Nylontypen machen 95% der Gesamtproduktion aus. Zusammen mit den unten aufgeführten Spezialpolymeren besitzen sie ein Produktionsvolumen von etwa 4 Mio. jato.

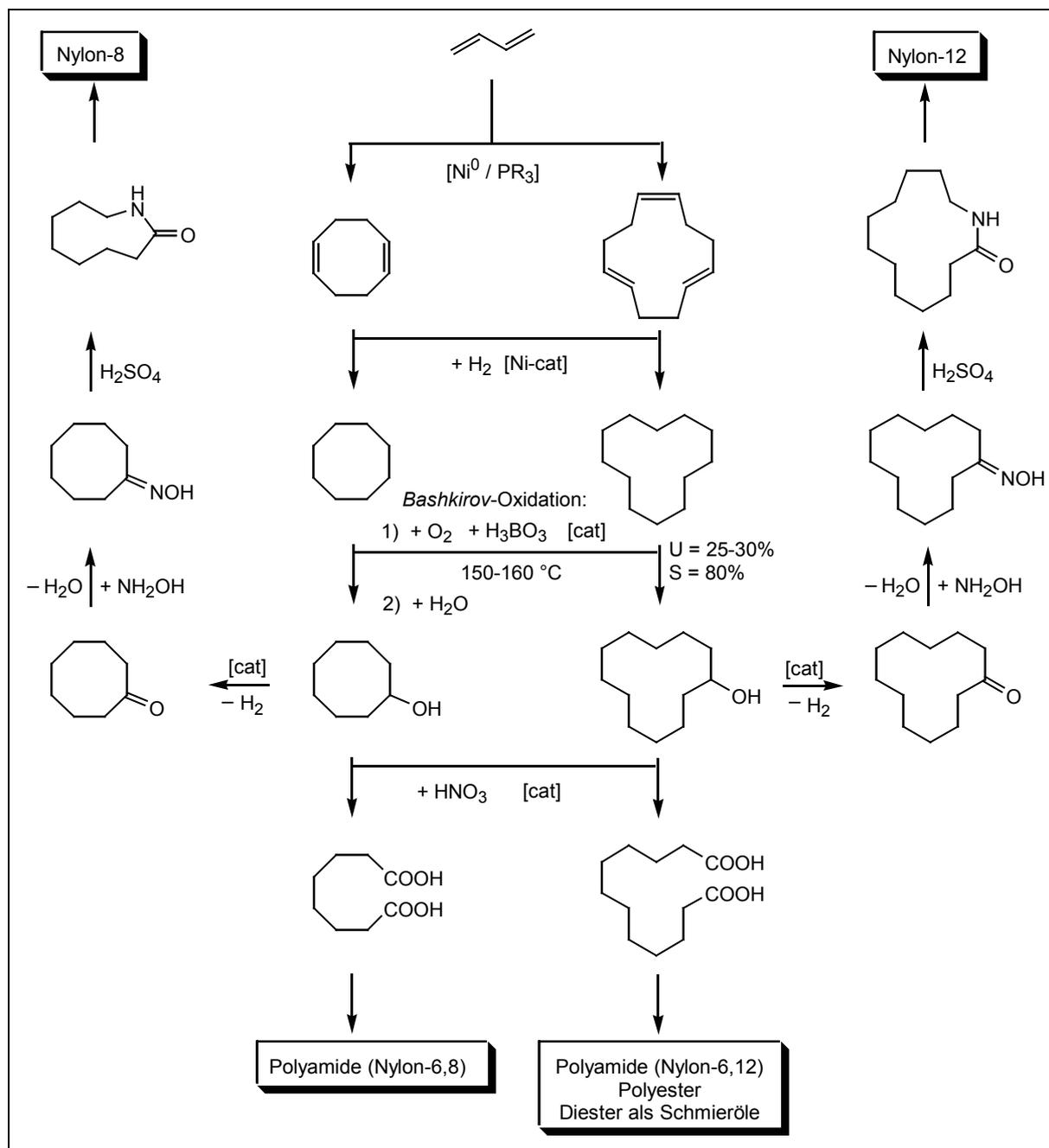


Schema 8. Industrielle Oxidation von Cyclohexan zur schwerpunktmäßigen Synthese von Polyamiden

Zur Herstellung der erwähnten Polymermonomere oder deren Precursormoleküle haben sich aufgrund der leidlichen Selektivität des kommerziellen Prozesses mittlerweile zahlreiche andere Synthesesequenzen in der industriellen Produktion etabliert. Diese verwenden allesamt einen alternativen Feedstock – werden jedoch bislang in deutlich kleineren Produktionsvolumina durchgeführt. Sehr vielversprechend ist insbesondere die direkte Hydrierung von Phenol zum Cyclohexanon unter Einsatz von Palladium-Katalysatoren, die mit einem Umsatz von 99% und einer Selektivität von >97% sehr effektiv durchgeführt werden kann. Ferner existieren erste Prozesse unter Verwendung von Cyclohexen, welches hydratisiert und anschließend zum Cyclohexanon dehydriert wird. Darüber hinaus wird Butadien durch α,ω -Carbonylierung unter Vorhandensein von Methanol in den Dimethylester der Adipinsäure überführt, dessen Estergruppierungen relativ leicht hydrolytisch gespalten werden können. All diesen Prozessen ist jedoch gemeinsam, dass sie zum jetzigen Zeitpunkt unter Kosten-Gesichtspunkten wenig konkurrenzfähig sind. Daher bleibt eine Verbesserung der selektiven Cyclohexan-Oxidation sowohl vom wissenschaftlich-technischen als auch vom ökonomischen Standpunkt her eine Herausforderung.

Nicht-substituierte Naphthene mit Ringgrößen jenseits von sechs werden derzeit ebenfalls selektiv oxidiert. Gewonnen werden diese Cycloalkane vorzugsweise durch Cyclooligomerisation des durch Steamcracken gewonnenen Butadiens unter anschließender katalytischer Hydrierung der entstandenen Oligomere. Letztere Transformation verdeutlicht unmittelbar, dass im Bereich der Oxo-Funktionalisierungen Alkane in einigen Fällen geeignetere Substrate darstellen als entsprechende Alkene. Besondere Bedeutung kommt in diesem Zusammenhang dem in dieser Studie intensiv untersuchten Cyclooctan sowie Cyclododecan zu, welche durch oben beschriebene Sequenz in hohen

Ausbeuten gewonnen werden. Deren Oxidationsprodukte münden, analog zum Cyclohexan, in überwiegendem Maße in die in Schema 9 gezeigten Polyamide.



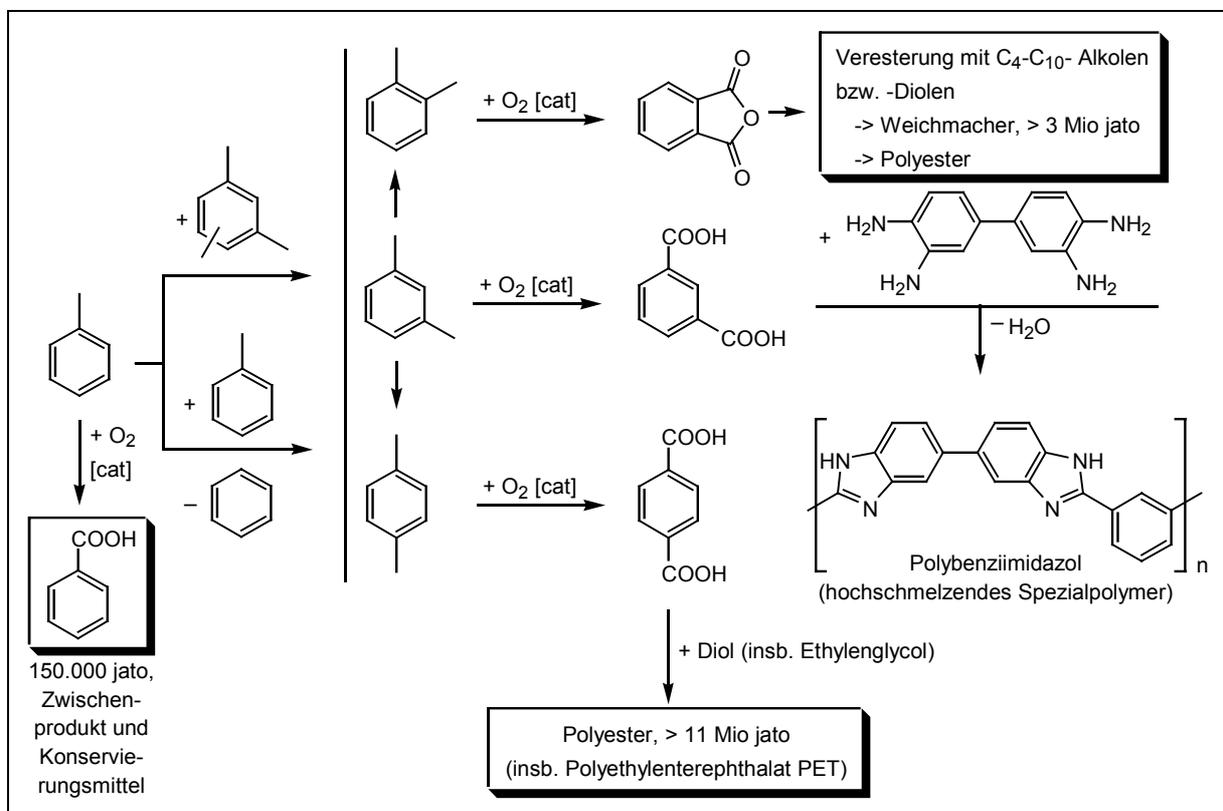
Schema 9. Industrielle Darstellung von Naphthenen höherer Ringgrößen aus 1,3-Butadien und deren Oxidation und Weiterverarbeitung in Verbraucherprodukte

Die Ursache für die bisher insgesamt geringe Applikationsbreite selektiver Oxidation von längerkettigen acyclischen Paraffinen mit molekularem Sauerstoff liegt in der Schwierigkeit der Erzielung hoher Chemo- und Regioselektivität bei akzeptablen Umsatzwerten. Technisch werden beispielsweise bereits Oxidationen von *n*-Paraffinen der Kettenlänge $\text{C}_{20}\text{-C}_{30}$ durchgeführt, welche das gesamte Produktspektrum der $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Säuren mit einem relativ hohen Anteil im Bereich von $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ liefern. Die Carbonsäuren werden dann entweder in Natriumsalze überführt oder zu Alkoholen hydriert; beide

Substanzklassen finden ihren vorwiegenden Einsatz als Detergentien-Bestandteile in der Waschmittelproduktion. Sekundäre Alkohole, mit statistischer Verteilung der OH-Gruppen aber 98%igem Erhalt der ursprünglichen Kettenlänge, können in guten Ausbeuten unter Zusatz von Borsäure erhalten werden (*Bashkirov-Oxidation*, vgl. Schema 9). Hierbei entstehen zunächst mit den Alkylhydroperoxid-Zwischenstufen oxidationsstabile Borsäureester, die in einem getrennten Prozess-Schritt dann hydrolytisch in Alkohole unter Rückbildung der Borsäure gespalten werden.

Das eigentliche Wertprodukt einer *n*-Alkan-Oxidation stellt aber die terminale Methylgruppen-Funktionalisierung dar, was einer selektiven C-H-Aktivierung an den stabilsten C-H-Bindungen im Molekül entspricht. Beherrscht werden solche Reaktionen bisher ausschließlich von Enzymen, jedoch weist insbesondere die Entwicklung formselektiver Zeolithe hier ein hohes Potential auf.⁸³ Dominiert wird die Darstellung primärer Alkohole mit C-Zahlbereichen zwischen 10 und 18 durch die *Aufbaureaktion* nach *Ziegler (Alfol-Synthese)* von Ethylen an Aluminium-Alkylen unter anschließender Hydrolyse und Hydroformylierung langkettiger Olefine mit nachgeschalteter Reduktion.

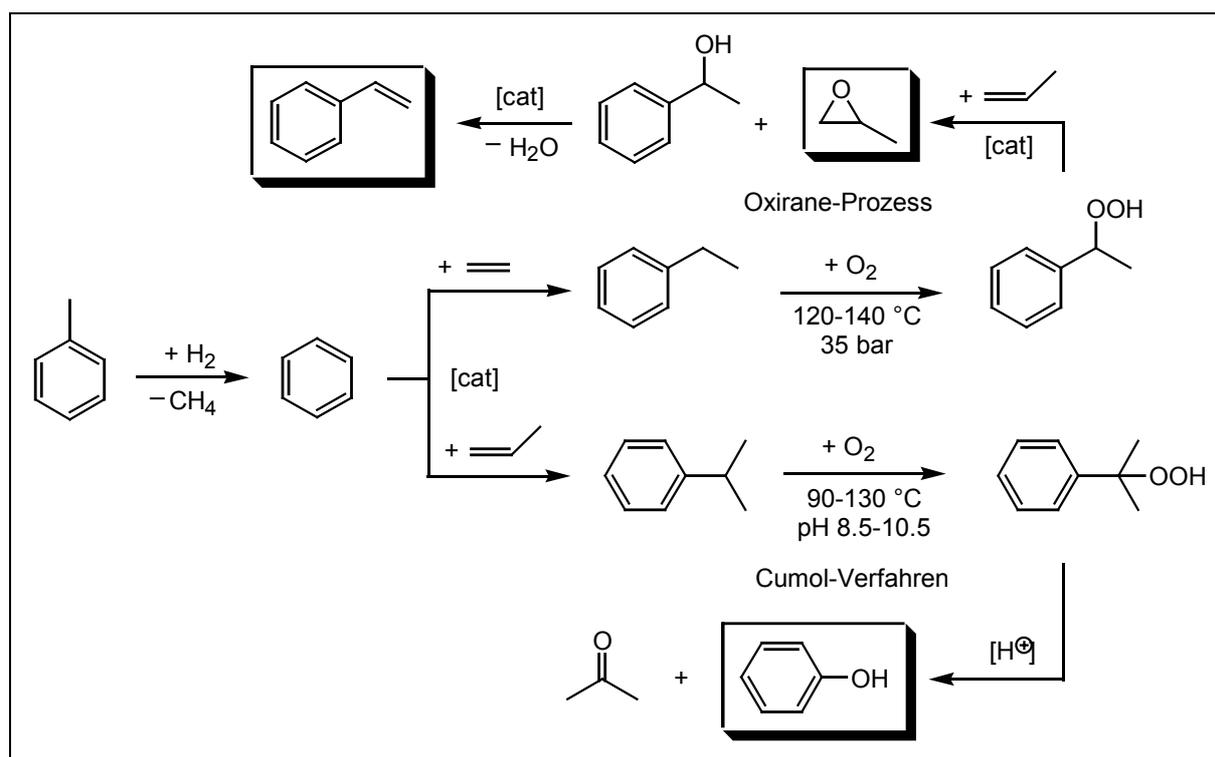
Die selektive Oxidation von Alkylbenzolen ist ebenfalls Gegenstand dieser Untersuchung und wird in der chemischen Industrie bereits heute in riesigem Maßstab durchgeführt. Als Folge der hohen Inertheit der aromatischen C-H-Bindungen gegenüber einer radikalischen Aktivierung können die Methylgruppen der Xylole bzw. die des Toluols unter drastischen Reaktionsbedingungen selektiv in die Carbonsäuren oxidiert werden (Schema 10).



Schema 10. Industrielle Gewinnung der Xylole und deren wichtigste Folgeprodukte

Obwohl alle in Schema 10 gezeigten aromatischen Ausgangsverbindungen im Erdöl vorkommen und auch aus diesem direkt oder nach Crackung isoliert werden, kann die Nachfrage an *o*- und *p*-Xylol hierdurch nicht gedeckt werden. Erreicht wird dies durch Disproportionierung des Toluols, Transalkylierung des Toluols mit Trimethylbenzolen und Isomerisierung von *m*-Xylol. Die Veresterungsprodukte des Phthalsäureanhydrids zur Herstellung von Weichmachern und die Polyester der Terephthalsäure – hier insbesondere Polyethylenterephthalat (PET) – stellen mengenmäßig wichtige Großprodukte der chemischen Produktion dar.

Unter deutlich milderen Bedingungen als bei den Methylaromaten gelingt die selektive Oxidation der reaktiven benzylicsen Positionen im Ethylbenzol- und Cumol-Molekül (Schema 11). Auch hier reicht die im Crackbenzin enthaltene Menge nicht als Feedstock aus, weshalb dieser durch die Alkylierung von Benzol wesentlich erweitert werden muss. Ethylbenzol und Cumol können Katalysator-frei mit Luftsauerstoff in die entsprechenden Hydroperoxide überführt werden. Die Cumoloxidation liefert über 90% des Phenolbedarfs mit einem weltweiten Produktionsvolumen von etwa 5 Mio jato. Das als Beiprodukt entstehende Aceton mündet überwiegend in die Synthese von Bisphenol A, wobei das derzeitige Produktionsvolumen allerdings dessen Verwendungs-Kapazität übersteigt.



Schema 11. Industrielle Ethylbenzol- und Cumol-Oxidation zur Erzeugung bedeutsamer Zwischenprodukte

Die Synthese von Propylenoxid (ca. 5 Mio. jato) aus Propen mit Hilfe der gekoppelten Oxidation von Ethylbenzol oder Isobutan (Oxirane-Prozess, Schema 11) zur Erzeugung der notwendigen Hydroperoxide hat neben dem Chlorhydrin-Verfahren einen Marktanteil von immerhin 50%. Als Hydroperoxid-Bildner werden hierzu etwa 40% Ethylbenzol und zu etwa 60% Isobutan eingesetzt. Die bevorzugte Verwendung von Isobutan erklärt sich aus der besseren Verwendbarkeit des Koppelprodukts *tert*-

Butanol, welches beispielsweise für die Produktion von Methacrylsäure eingesetzt wird. Die Überführung in das Kraftstoffadditiv MTBE zur Substitution von Bleitetraethyl wird in jüngster Zeit aufgrund des Verdachts der Erbgut-verändernden Wirkung deutlich reduziert. Styrol, das man als transformiertes Koppelprodukt der Ethylbenzol-Oxidation erhält, ist zwar eine sehr bedeutende Zwischenchemikalie, lässt sich aber deutlich preiswerter durch die Dehydrierung von Ethylbenzol gewinnen.

3.2 Notwendigkeit der Sauerstoffaktivierung

Molekularer Sauerstoff verfügt in seinem Grundzustand über zwei ungepaarte Elektronen und liegt daher im Triplett-Zustand vor. Die weitaus überwiegende Zahl an Molekülen – und darin eingeschlossen die Alkane – besitzen im Grundzustand keine ungepaarten Elektronen und nehmen daher den Singulett-Zustand ein. Aufgrund der Regel zur Spinerhaltung bei chemischen Reaktionen erfordert eine direkte Reaktion zwischen molekularem Sauerstoff und Alkanen eine hohe Aktivierungsenergie, die

- den Sauerstoff – vorzugsweise mit Hilfe von Sensibilisatoren – photochemisch in den Singulett-Zustand anregt, wodurch dieser elektrophilen Charakter erhält und bereitwillig mit ungesättigten Verbindungen reagiert oder
- durch die Generierung freier Radikale zur Abstraktion eines H-Atoms des Alkans führt, wobei sich in einer Folgereaktion der Triplett-Sauerstoff bereitwillig unter Spinpaarung an das Dublett-Radikal addiert oder
- das Alkan in ein Carbeniumion überführt wird und mit atomaren oder molekularen Anionen des Sauerstoffs im Dublett- oder Singulett-Zustand reagiert.⁸⁴

Unmittelbar verständlich werden diese Aktivierungsstrategien durch die vergleichende Betrachtung zugrunde liegender Grenzorbitale der beschriebenen Sauerstoffspezies.⁸⁵ Deren unterschiedliche Reaktivität ist anschaulich durch die verschiedenen Elektronen-Konfigurationen erklärbar (Abbildung 17). Unter den Reaktionsbedingungen der vorliegenden Arbeit erfolgt die Aktivierung mit großer Wahrscheinlichkeit auf der „Alkanseite“ durch die Generierung freier Alkylradikale analog Punkt b), worauf im Abschnitt 3.11 noch näher eingegangen wird.

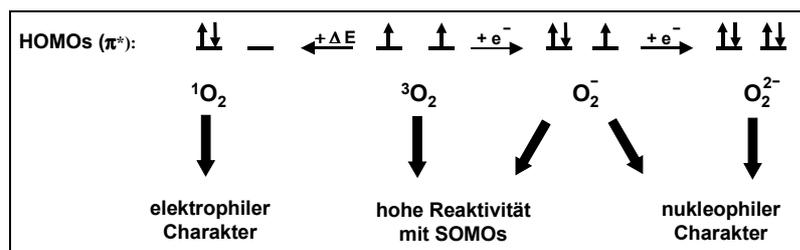
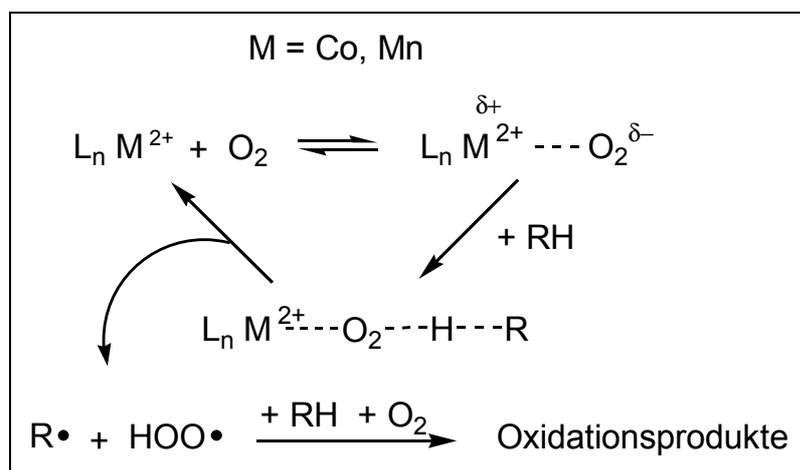


Abbildung 17. Reaktivität molekularer Sauerstoffspezies

Im Einklang mit dem Auszug des abgebildeten MO-Schemas (Abbildung 12), weist molekularer Sauerstoff im Grundzustand eine bereitwillige Reaktivität mit high-spin-Metallkomplexen auf. Auch hier liegt die treibende Kraft in der energetisch bevorzugten Spinpaarung im sich ausbildenden Molekülorbital. Eine aktivierende Wirkung solcher in situ gebildeter Metallkomplexe wird zur Oxidation vielfach genutzt und ist auch in der vorliegenden Untersuchung nicht auszuschließen. Folgende Einflüsse sind hier denkbar:⁸⁶

- Der Diamagnetismus der meisten O₂-Komplexe/-Addukte erleichtert die Reaktionen zu diamagnetischen Produkten (Spinerhaltung).
- Das Metallzentrum ist in der Lage, O₂ und den Reaktionspartner in *cis*-Position zu fixieren: durch die räumliche Nähe wird die Aktivierungsenergie verringert.
- Koordiniertes O₂ ist gewöhnlich teilweise reduziert (nach O₂⁻ oder O₂²⁻); diese erhöhte Elektrodichte könnte ein Grund für die gesteigerte Reaktivität sein (vgl. Schema 12).



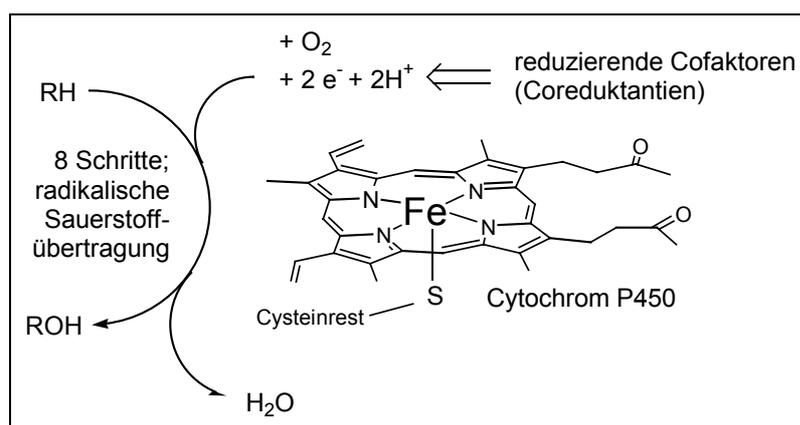
Schema 12. Metallvermittelte Aktivierung von molekularem Sauerstoff durch partielle Reduktion (Ligand-Aktivierung)

Zur Veranschaulichung der zuletzt angeführten Art der Aktivierung sei auf Schema 12 hingewiesen.⁸⁷ Hier führt die partielle Sauerstoffreduktion am Metallfragment zu einer gesteigerten Nukleophilie des koordinierten Sauerstoffmoleküls, was den homolytischen C-H-Bindungsbruch eines Alkan-Moleküls initiiert. Bei der Realisierung derartiger Reaktionskaskaden liegt die generelle Schwierigkeit weniger in der Aktivierung des Tripletsauerstoffs am Metallfragment, als vielmehr in der Schließung katalytischer Zyklen. Vor allem die mangelnde Desorptions-Bereitschaft der Sauerstoffspezies unter Regenerierung der high spin-Zustände dürfte in vielen Fällen das Reaktionsgeschehen determinieren. Hinzu kommt der oftmals starke Ligandcharakter der gebildeten Oxidationsprodukte, die eine Blockierung aktiver Zentren bewirken. Nicht unerwähnt bleiben soll in diesem Zusammenhang auch die vielfach erhöhte Reaktivität der gebildeten Oxigenate gegenüber einer Weiteroxidation. In Kombination mit dem hohen erforderlichen Aktivierungsenergie-Eintrag für den primären

Oxidationsschritt auf der einen und der Exothermie begründeten großen Energiefreisetzung auf der anderen Seite erschweren all diese Charakteristika in erheblichem Maße eine selektive Stoffwandlung.

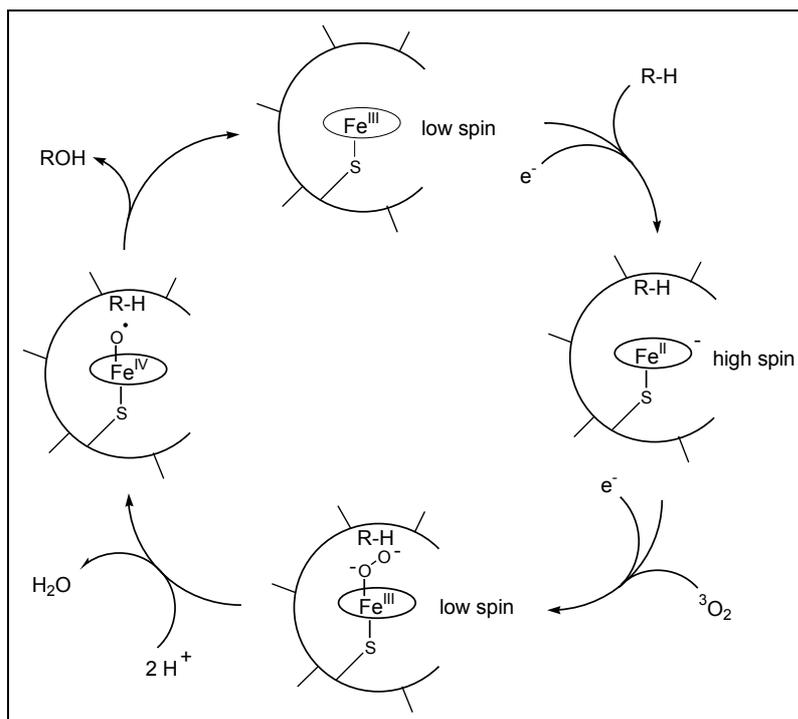
3.3 Alkanoxidationen in der Natur

Trotz der genannten Schwierigkeiten sind in der Natur selektiv ablaufende Oxigenierungen von nicht-aktivierten Alkanen mit molekularem Sauerstoff weit verbreitet. Insbesondere Monooxygenasen der Cytochrom-P450-Familie sind in der Lage, ein breites Substratspektrum an Alkanen selektiv zu funktionalisieren. Diese Enzymklasse benötigt die Anwesenheit von reduzierend wirkenden Cofaktoren in stöchiometrischen Mengen. Formal kann die Wirkungsweise solcher Coreduktantien dadurch beschrieben werden, dass ein Atom des molekularen Sauerstoffs auf das Alkan übertragen wird, wobei das andere Atom vom Coreduktans reduziert wird und sich mit den vom Coreduktans zur Verfügung gestellten Protonen zu Wasser verbindet (Schema 13).



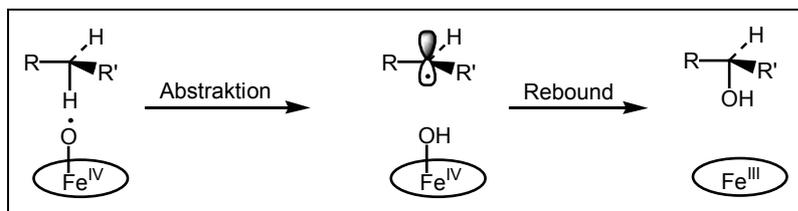
Schema 13. Brutto-Reaktionsgleichung der Cytochrom-P450-Enzyme zur Hydroxylierung von Alkanen

Bei detaillierterer Betrachtung ermöglichen die Cofaktoren mit Hilfe von 1-Elektronen-Reduktionen sowohl die fortlaufende Generierung von high-Spin-Metallkomplexen als auch die durch Reduktion initiierte Bindungsspaltung intermediär gebildeter anionischer Superoxoliganden. Allgemein wird hierbei der in Schema 14 stark vereinfacht gezeigte Mechanismus angenommen.⁸⁸



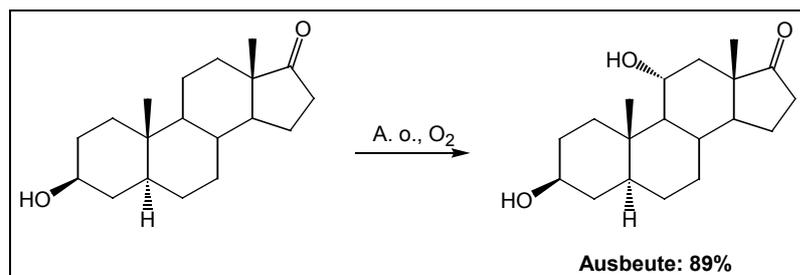
Schema 14. Vereinfachter Mechanismus zur Wirkungsweise der Cofaktoren der Cytochrom P450 Monooxygenasen als Elektronen- und Protonenquelle in der Hydroxylierung von Alkanen

Interessant ist, dass nach heutigem Kenntnisstand die eigentliche Sauerstoffübertragung auf das Alkan durch einen radikalischen Prozess ablaufen kann (Schema 15)⁸⁹; ein radikalischer Weg wird auch für die vorliegende Untersuchung für sehr wahrscheinlich gehalten.



Schema 15. Radikalische Variante der Sauerstoffübertragung in der Cytochrome P450 katalysierten Hydroxylierung.

Aufgrund scharf definierter Enzymstrukturen sind die Monooxygenasen in der Lage, regioselektiv und – bei Vorhandensein (pro-)chiraler Verbindungen – sogar stereoselektiv zu hydroxylieren. Als Beispiel sei die in Schema 16 gezeigte Oxidation des 5α -Androstanen durch den Mikroorganismus *Aspergillus ochraceus* genannt.⁹⁰



Schema 16. Beispiel einer stereoselektiven Hydroxylierung aus der Natur

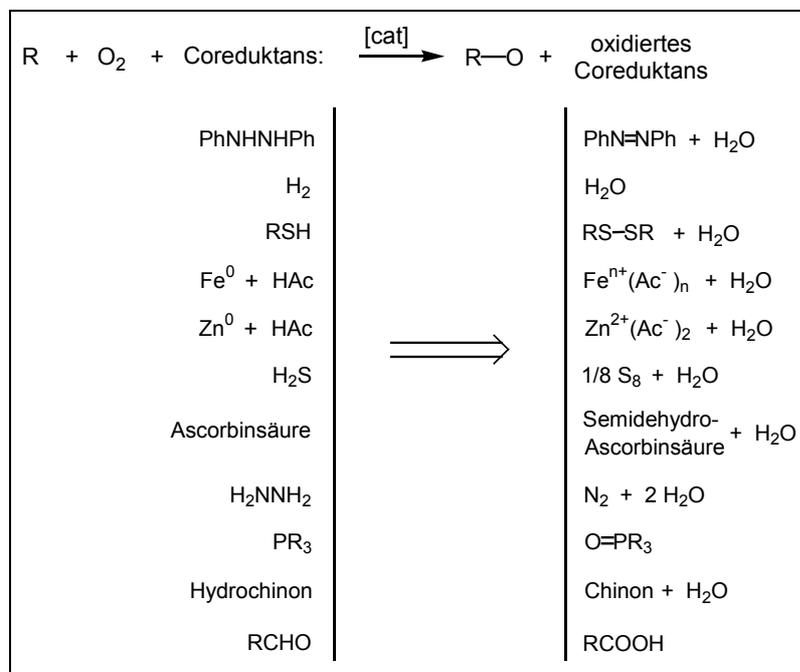
3.4 Coreduktantien für die Alkanoxidation

Für die Herstellung von Bulk-Chemikalien sind die von der Natur verwendeten Coreduktantien entschieden zu teuer, da sie zum einen komplizierte Strukturen aufweisen und außerhalb der enzymatischen Reaktionsfolge – nach derzeitigem Kenntnisstand – nicht effizient regeneriert werden können. Nichtsdestotrotz liefern die von den natürlichen Transformationen abgeleiteten Erkenntnisse wichtige Grundlagen für die Entwicklung leistungsfähiger chemischer Systeme, die im folgenden vorgestellt werden und anhand der verwendeten Coreduktantien in Schema 17, in chronologischer Reihenfolge ihrer Entdeckung, skizziert sind.

Molekularer Wasserstoff ist eigentlich das ökologisch und ökonomisch beste Coreduktans. Problematisch ist hierbei die Gefahr von Kettenverzweigungs-Explosionen in Sauerstoff enthaltenen Mischungen sowie die hohe Bindungsdissoziationsenergie des Wasserstoffmoleküls, welches noch drastischere Aktivierungsbedingungen erfordert. Letzteres ist vermutlich die Ursache dafür, weshalb molekularer Wasserstoff als Coreduktans in der Alkanoxidation unter milden Bedingungen bisher kaum Berücksichtigung in der chemischen Literatur gefunden hat.⁹¹ Überkritisches Kohlendioxid wäre für weitere Forschungsaktivitäten hier sicherlich ein vorzüglich geeignetes Reaktionsmedium, da aktuelle Arbeiten von *Beckman* zeigen, dass in diesem Reaktionsmedium ein sicheres Handling dieser brisanten Gaskombination möglich ist.⁹²

Stimuliert durch Gedanken zur mikrobiellen Oxidation im archaischen Zeitalter und aufbauend auf Ergebnissen von *Tabushi* et al, die erstmals mit 2-Merkaptoethanol ein effektives biomimetisches Coreduktans etablierten,⁹³ hatte *Barton* als erster die Idee, elementares Eisen als Reduktionsmittel für die Alkanoxidation mit molekularem Sauerstoff einzusetzen.⁹⁴ Aus dieser Pionierarbeit entwickelte sich eine ganze Familie verschiedenartiger Alkan-Oxidations-Methoden, die in die Fachliteratur als *Gif-Systeme* Einzug gehalten haben und bis heute intensiv erforscht werden. Unter Verwendung von molekularem Sauerstoff stellte sich hierbei elementares Zink als das praktikabelste Coreduktans heraus. Als Protonenquellen dienen dann einfache Carbonsäuren. Ende der neunziger Jahre konnte diese Gruppe auch den bereits in der Pionierarbeit verwendeten Schwefelwasserstoff sehr erfolgreich als Coreduktans einsetzen. Unter Verwendung eines Katalysators, der aus FeCl_3 , Picolinsäure und 4-

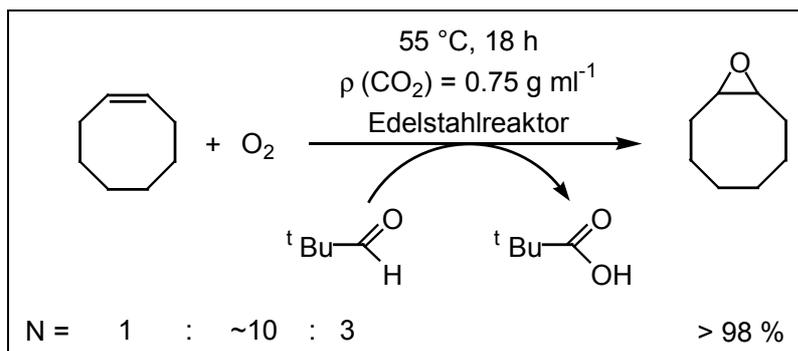
tert-Butylpyridin bestand, wurde in Acetonitril ein Cyclohexan-Umsatz von 36% erreicht, wobei man ein 40 : 60-Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol erhielt.⁹⁵ In Analogie zur Sauerstoffübertragung in der enzymatischen Oxidation durch die Cytochrom-P450-Familie wird auch bei den *Gif-Systemen* die Bestätigung oder Widerlegung radikalisch determinierter Reaktionswege der Alkan-Aktivierung kontrovers diskutiert.⁹⁶



Schema 17. Chronologische Reihenfolge der in der Literatur beschriebenen Coreduktantien für die biomimetische Alkan-Oxidation

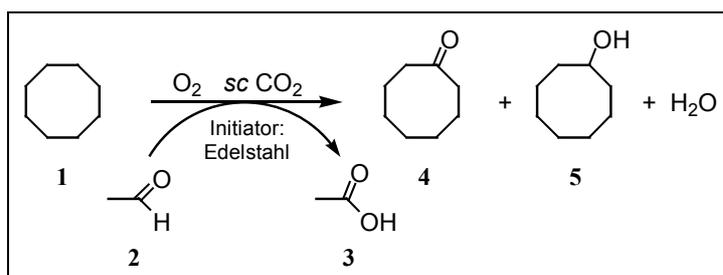
Mimoun et al. etablierte bereits Mitte der 70er Jahre *N,N*-Diphenylhydrazin als Coreduktans.⁹⁷ Diese Arbeiten wurden Anfang der neunziger Jahre von *Sawyer* aufgegriffen und um Hydrazin und Phosphane als Coreduktantien erweitert. Gleichfalls verglich man deren Eignung mit denen der schwefelhaltigen Spezies.⁹⁸ *Funabiki* et al. setzte zur gleichen Zeit erstmals Hydrochinon ein.⁹⁹ 1984 wurde die Verwendung von Ascorbinsäure erstmals von *Fontecave* et al. erwähnt.¹⁰⁰

Möglicherweise angeregt durch Arbeiten von *Mukaiyama* zur Alkenepoxidierung mit molekularem Sauerstoff und Aldehyden als Coreduktantien¹⁰¹ verwendete *Murahashi* dieses System erstmalig in der Alkanoxidation. Er konnte zeigen, dass unter einer Vielzahl getesteter Eisen- und Ruthenium-Komplexe simples Eisenpulver in katalytischen Mengen der beste Initiator für diese Reaktion war. Hiermit gelangen beachtenswerte Umsätze in der Oxidation von Cyclohexan, wenngleich die gewählten Reaktionsbedingungen vermutlich im Bereich der Explosionsgrenzen liegen (Schema 18).¹⁰²



Schema 19. Edelstahlinitiierte Epoxidierung von Olefinen unter *Mukaiyama*-Bedingungen

Die gedankliche Kombination der in den Schemata 18 und 19 klassifizierten Studien ließen eine bis dahin unbekannte Edelstahl-initiierte Alkanoxidation, mit Hilfe von Sauerstoff und Aldehyden als Co-reduktantien, in komprimierten Kohlendioxid möglich erscheinen. Nach ersten orientierenden Experimenten konnte diese Annahme bestätigt werden. Als Modellreaktion zur Evaluierung der Oxidation von Alkanen in scCO_2 wurde die in Schema 20 dargestellte Umsetzung von Cyclooctan **1** gewählt.



Schema 20. Gewählte Modellreaktion dieser Untersuchung

Folgende Aspekte sprachen für die Verwendung von Cyclooctan **1** als Test-Alkan:

- Aufgrund seiner cyclischen Struktur weist dieses Molekül im ersten Oxidationsschritt keine Regioselektivitäts-Problematik auf; so entsteht bezüglich einer Monosubstitution immer nur ein Isomer, was die Umsatz- und Selektivitätsbestimmung erheblich erleichtert.
- Als C-8-Naphthen besitzt Cyclooctan **1** trotz guter Löslichkeit in CO_2 eine vergleichsweise geringe Flüchtigkeit. Dieses stellt nach dem notwendigen Entspannungsprozess hohe Wiederfindungsraten – auch ohne den Einsatz aufwendiger Kältetechnik – sicher und erhöht somit die Reproduzierbarkeit der Experimente.
- Cyclooctan **1** ist deutlich reaktiver als Cyclohexan. Hierdurch lassen sich Einflüsse unterschiedlicher Reaktionsparameter wesentlich besser auflösen und erkennen.

Für die Verwendung von Acetaldehyd **2** als Coreduktans sprechen der geringe Preis sowie die durch die hohe Flüchtigkeit bewirkte gute Löslichkeit in scCO_2 . Formaldehyd als das niedrigere Homologe hat die starke Tendenz, im Sauern zu polymerisieren, und sowohl das cyclische Trimer 1,3,5-Trioxan

als auch die polymere Form, der Paraformaldehyd, hatten sich in Voruntersuchungen als inaktiv erwiesen.

3.6 Beschreibung der Arbeitsmethodik

Anmerkung: Die detaillierte Arbeitsweise mit ausführlichen Erklärungen zum Vorgehen ist dem Experimentellen Teil zu entnehmen. Im Folgenden sei aber zum besseren Verständnis die verwendete Methodik kurz skizziert, da bei der Ergebnisdiskussion auf diese an verschiedenen Stellen direkt Bezug genommen wird.

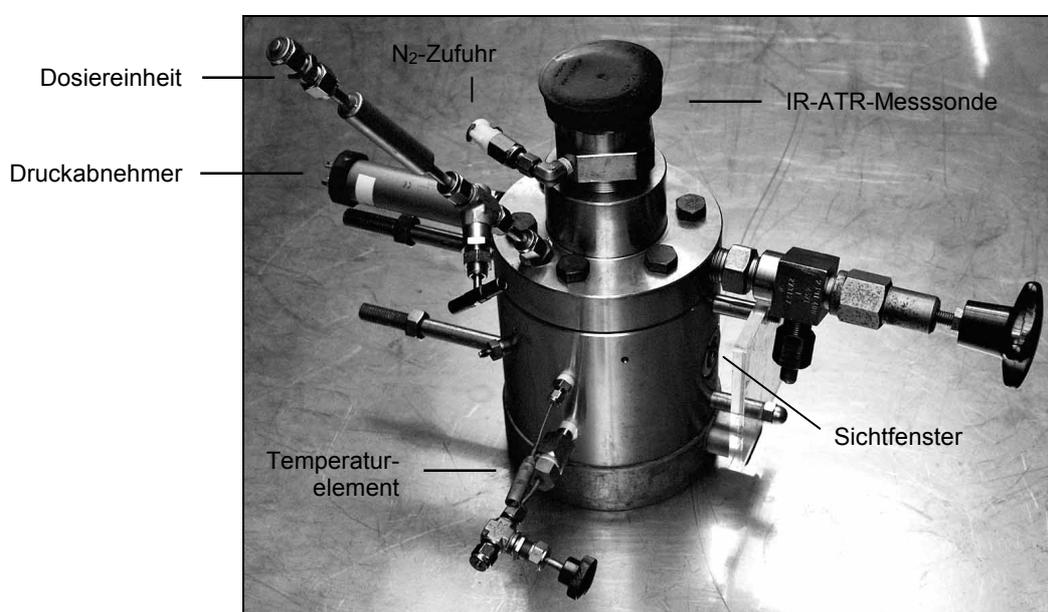


Abbildung 18. Verwendeter Edelstahlreaktor

In der weitaus überwiegenden Anzahl der Experimente wurde ein Edelstahlreaktor mit einem Volumen von 205 ml verwendet. Dieser ist mit hochdrucktauglichen Sichtfenstern ausgestattet, welche die Beobachtung des Phasenverhaltens während der Reaktion ermöglichen. Des Weiteren verfügt der Reaktor über eine Hochdruck-ATR-FT-IR-Messsonde (Prototyp, $p_{\max} = 200$ bar), die zusammen mit der kommerziell verfügbaren Messeinheit *React IR 1000* (Mettler Toledo) die Aufnahme von online IR-Spektren erlaubt. Der Reaktor wird mit Hilfe eines PTFE beschichteten Magnetkerns gerührt und mit im Mantel eingelassenen Heizelementen elektrisch temperiert.

Die zeitliche Abfolge der einzelnen Versuchsschritte stellte sich in der Regel wie folgt dar:

1. Beladen des Reaktors mit Cyclooctan **1** und gravimetrische Befüllung der Dosiereinheit mit 2.0 Äquivalenten Acetaldehyd **2**. Zunächst bleibt der Inhalt der Dosiereinheit durch ein Nadelventil vom Reaktionsraum getrennt.

2. Gravimetrische Dosierung des Kohlendioxids unter Zuhilfenahme eines Kompressors.
3. Zugabe der erforderlichen Sauerstoffmenge. Die Dosierung erfolgte über die Zuführung einer vorher ermittelten Druckdifferenz eines Sauerstoff-Vorratsgefäßes bekannten Volumens und Temperatur (**Anmerkung:** Schritte 2 und 3 aufgrund der dann resultierenden Explosionsgefahr unter keinen Umständen vertauschen!).
4. Erwärmung des Reaktors auf Reaktionstemperatur.
5. Aufnahme des IR-Backgrounds (Nivellierung).
6. Öffnen der Dosiereinheit (entspricht t_0) und Beginn der IR-online Messung. Ab diesem Zeitpunkt diffundiert **2** in den Reaktor, wodurch die Oxidation beginnt. Das erhaltene zeitaufgelöste IR-online-Spektrum im Bereich der Carbonylstreckschwingung ist in Abbildung 19 dargestellt. Die Bande des eindiffundierenden Acetaldehyds **2** erscheint bei 1735 cm^{-1} , welcher unmittelbar in Peressigsäure **6** (1765 cm^{-1}) und zum größten Teil letztendlich in Essigsäure **3** (1720 cm^{-1}) abreagiert.

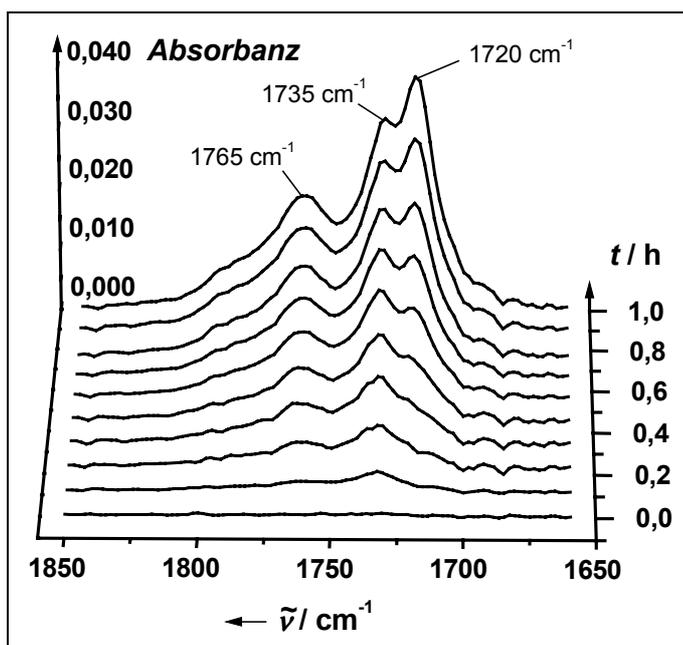


Abbildung 19. Zeitaufgelöstes online ATR-FT-IR-Spektrum der Carbonylstreckschwingungs-Region im Anfangsstadium der Reaktion

Im Bereich von 1720 cm^{-1} befindet sich ebenfalls die Carbonylstreckschwingung gebildeter Cycloketone. Die Intensität in diesem Wellenzahlenbereich wird zusätzlich zeitaufgelöst online dargestellt; dadurch wird die verlässliche Bestimmung der jeweiligen Reaktionszeit möglich (Abbildung 20).

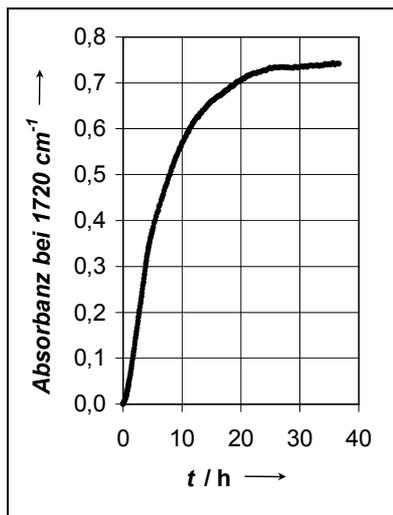


Abbildung 20. Bandenprofil zur verlässlichen Abschätzung der notwendigen Reaktionszeit

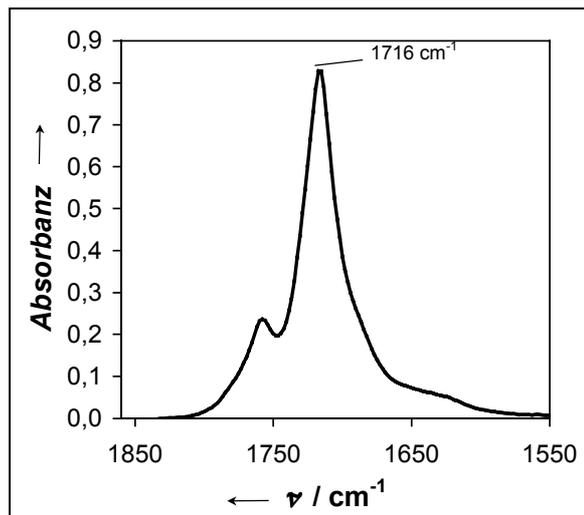


Abbildung 21. Bandenprofil im Bereich der Carbonyl-Streck-Schwingung am Ende der Reaktion

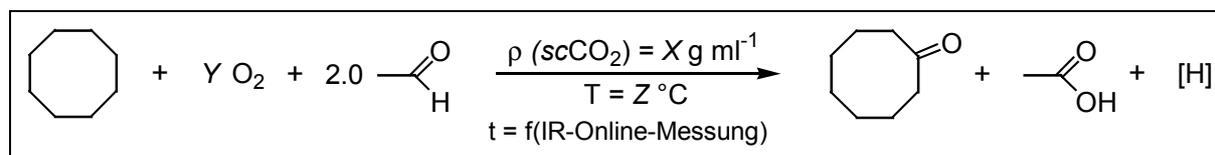
Am Ende der Reaktion zeigt der entsprechende Spektrenausschnitt in der Carbonyl-Streckschwingungsregion das in Abbildung 21 dargestellte Profil. Das Intensitätsmaximum liegt in diesem Stadium bei 1716 cm^{-1} , welches im wesentlichen aus der Bandenüberlagerung der Carbonylschwingungsbanden von **4** (1711 cm^{-1}) und **3** (1720 cm^{-1}) resultiert.

7. Beim Erreichen des in Diagramm 2 gezeigten Plateaus wird der Reaktor auf $\leq 30\text{ °C}$ abgekühlt und der Reaktorinhalt durch eine Kühlfalle (Temperatur etwa -50 °C) langsam entspannt.
8. Das zweiphasige Reaktionsgemisch, bestehend aus einer Cyclooctan-reichen und einer Essigsäure-reichen Phase, wird durch die Zugabe von Diethylether homogenisiert. Hiervon werden drei Aliquote entnommen, jedes mit *n*-Decan als interner Standard versetzt und mit Hilfe der Kapillar-Gaschromatographie, teilweise unter Einsatz eines massenselektiven Detektors, qualitativ und quantitativ analysiert.
9. Die iodometrische Bestimmung des Peroxidgehalts erfolgt nach einer literaturbekannten Methode.¹⁰³

3.7 Optimierung der Reaktionsbedingungen

3.7.1 Einfluss ausgewählter Reaktionsparameter

Begonnen wurde die vorliegende Studie mit der simultanen Untersuchung des Einflusses dreier Reaktionsparameter auf die erzielte Ausbeute an Cyclooctanon **4** (Zielgröße der Optimierung): a) CO₂-Dichte, b) Sauerstoffpartialdruck und c) Reaktionstemperatur. Konstant gehalten wurde hierbei das molare Verhältnis von 2.0 Äquivalenten Acetaldehyd **2**. Die erforderliche Reaktionszeit wurde mit Hilfe der online IR-Spektroskopie bestimmt (Schema 21).



Schema 21. Untersuchte Reaktionsparameter bei der Optimierung der Modellreaktion

Als statistisches Optimierungsverfahren diente die 3D-Simplexoptimierung. Dies ist ein sequentielles Optimierungsverfahren, welches auf Vektoraddition beruht und die Parametereinflüsse wie folgt abtastet: Den Startsimplex bilden bei der 3D-Optimierung vier Versuchspunkte, die durch einen mathematischen Algorithmus derart zueinander festgelegt werden, dass im Untersuchungsraum mit drei unabhängigen Variablen ein Tetraeder aufgespannt wird. Zu Beginn werden die vier Experimente unter den errechneten Bedingungen durchgeführt. Anschließend wird der Versuchspunkt mit dem schlechtesten Ergebnis am Schwerpunkt der 3 besseren gespiegelt, wodurch man zu einem neuen Versuchspunkt gelangt, unter dessen ermittelten Bedingungen das Experiment durchgeführt wird. Nun erfolgt erneut die Spiegelung von dem schlechtesten Versuchspunkt des zuletzt aufgespannten Tetraeders an dem Schwerpunkt der drei besseren und so weiter und so fort. Unter der Voraussetzung eines Einflusses der gewählten Reaktionsparameter auf die Zielgröße der Optimierung und reproduzierbarer Arbeitsweise nähert man sich auf diese Weise sukzessive besseren Versuchsbedingungen (Abbildung 22).

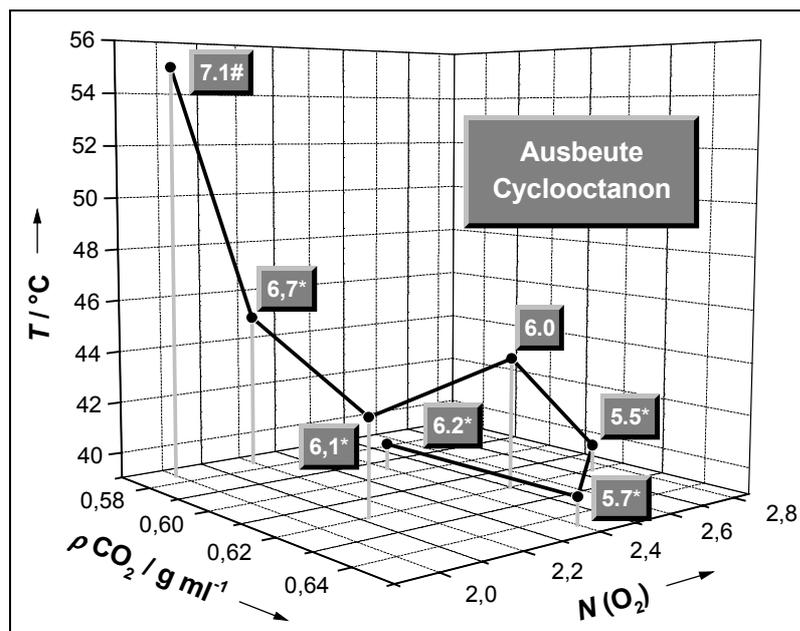


Abbildung 22. Ergebnisse der 3D-Simplex-Optimierung

* Reaktionsgemisch wurde während der Reaktion mehrphasig

Experiment ist nicht Teil des statistischen Optimierungsverfahrens

Obwohl die Variationen in relativ engen Bereichen durchgeführt worden sind, erkennt man anhand Abbildung 22, dass

- bei Verringerung der CO_2 -Dichte,
- bei Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks und
- bei Erhöhung der Reaktionstemperatur

höhere Ausbeuten an Cyclooctanon **4** erzielt werden. In den folgenden Experimenten sollten daher zur weiteren Optimierung die Parameter in weiteren Grenzen in die entsprechende Richtung verändert werden. Bei der Wahl der Reaktionsparameter ist natürlich sicherzustellen, dass sich die Betriebspunkte außerhalb der Explosionsgrenzen befinden. In Abbildung 23 ist der explosionsfähige Bereich einer Alkan/ O_2 -Mischung (hier das sehr reaktive Propan) in Gegenwart CO_2 und N_2 als Inertgas dargestellt.¹⁰⁴ So befindet man sich bereits ab einem CO_2 : Propan-Verhältnis von etwa 9 : 1 außerhalb der Explosionsgrenzen; bei der Verwendung von N_2 ist mindestens ein Verhältnis von 15 : 1 zu wählen. Vergleichbares gilt auch für die Sauerstoffkonzentration in diesen Inertgasen, die kleiner als 14 bzw. 11 Vol% betragen muss; beiden Rahmenbedingungen wird in der vorliegenden Untersuchung durchweg Rechnung getragen.

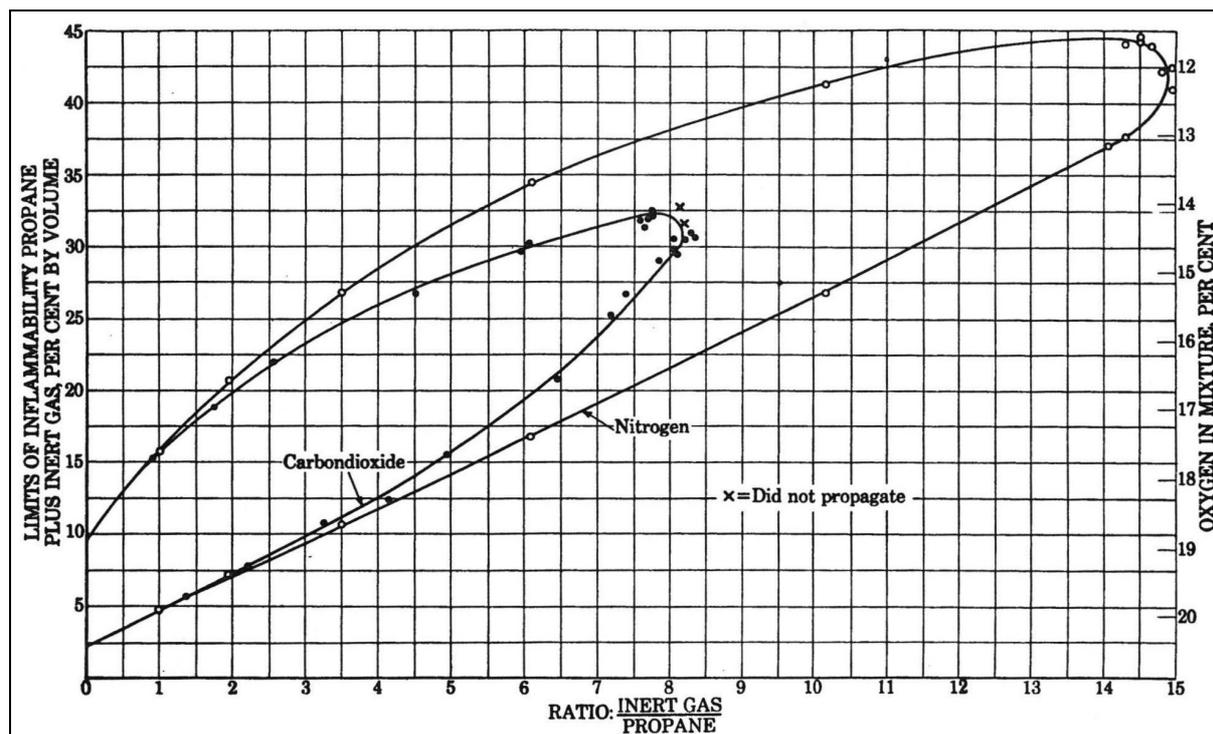


Abbildung 23. Bereiche der Explosionsgrenzen am Beispiel eines Gemischs aus Sauerstoff, Propan und Kohlendioxid oder Stickstoff als Inertgase

Die CO_2 -Dichte konnte damit deutlich verringert werden, und zwar auf einen Wert von 0.18 g ml^{-1} . Unter Beibehaltung der Substratmenge von 50 mmol 1 entspricht dies nun einem CO_2 : Alkan-Verhältnis von etwa $16 : 1$. Es handelt sich damit um ein für die CO_2 -Technologie ungewöhnlich konzentriertes Reaktionssystem. Da ferner sichergestellt werden sollte, dass der Umsatz des Acetaldehyds **2** quantitativ verläuft, dabei aber die Sauerstoffmenge entsprechend des Optimierungsergebnisses zu minimieren war, wurde fortan das molare Verhältnis des Sauerstoffs auf 2.1 Äquivalente festgelegt.

In Abbildung 24 erkennt man, dass die Reduktion der CO_2 -Dichte von etwa 0.6 g ml^{-1} auf 0.18 g ml^{-1} eine Umsatzsteigerung des Cyclooctans etwa um den Faktor 3 bewirkt. Darüber hinaus ersichtlich ist der positive Einfluss der höheren Reaktionstemperatur auf den Umsatz des Cyclooctans **1**. Durch eine Temperaturerhöhung von 42 auf $90 \text{ }^\circ\text{C}$ kann hier eine relative Steigerung von etwa 30% (10% absolut) erzielt werden. Es sei an dieser Stelle noch einmal explizit darauf hingewiesen, dass bei jeder Reaktionsdurchführung mit Hilfe des Monitorings durch die IR-online Spektroskopie bis zum Ende der Reaktion gewartet worden ist – es handelt sich also definitiv nicht um einen zeitlichen Effekt.

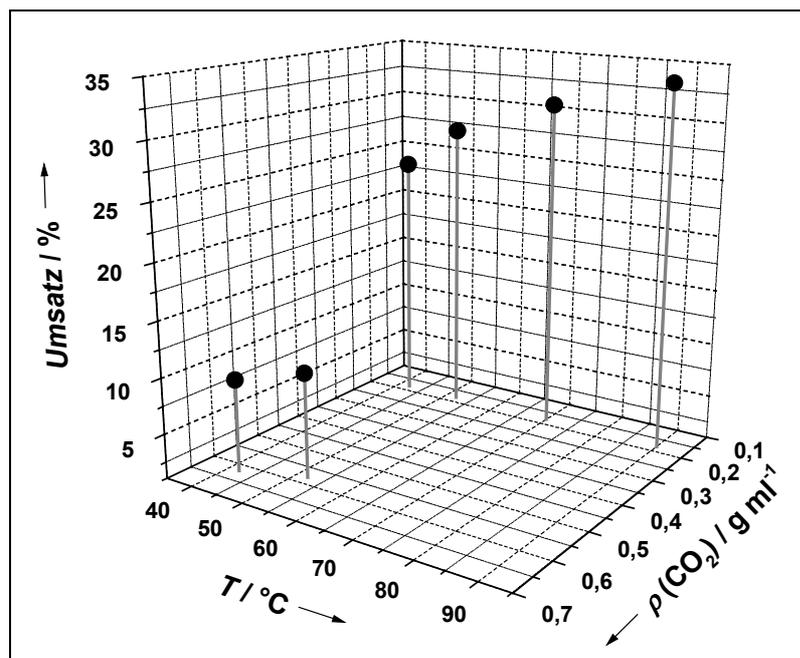


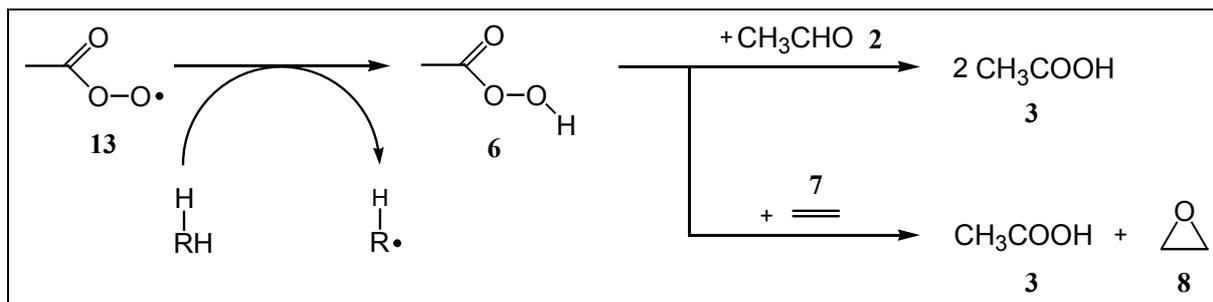
Abbildung 24. Einfluss der CO₂-Dichte und der Reaktionstemperatur auf den Umsatz des Cyclooctans

Für eine beispielhaft ausgewählte Reaktionstemperatur von 70 °C konnte so ein Umsatz von 31% erzielt werden. Cyclooctanon **4** wird hierbei mit einer Selektivität von 62% gebildet, was – gemessen an dem wenig aufwendigen Chemikalieneinsatz – einer durchaus beachtenswerten Ausbeute von 19.2% entspricht. Weitere detaillierte Werte sind in Tabelle 4 unter Abschnitt 3.8 zu finden.

3.7.2 Versuche zur Steigerung der Cyclooctanon-Ausbeute durch Additiveinsatz

3.7.2.1 Cyclooctan-Oxidation unter Zusatz von Ethylen

Die einfachste Methode zur Steigerung der Cyclooctanon-Ausbeute liegt in der Erhöhung des molaren Verhältnisses der Acetaldehyd-Sauerstoff-Mischung in Bezug auf die eingesetzte Cyclooctan-Menge.¹⁰⁸ Allerdings wird hierdurch die Menge an Koppelprodukt **3** ebenfalls erhöht, was den Nutzen dieser Methodik einschränkt. Es ist jedoch davon auszugehen, dass unter Reaktionsbedingungen beträchtliche Acetaldehyd-Mengen durch die intermediär entstehende Peressigsäure **6** in einer ionischen Oxidation zu Essigsäure umgewandelt werden. Hierdurch wird deutlich mehr Aldehyd **2** verbraucht als für die radikalische Initiierung des Oxidationsprozesses verwendet wird. Durch den Zusatz von Ethylen **7**, was sich gegenüber einem radikalischen Angriff vergleichsweise inert verhält, könnte die Konzentration der Peressigsäure aufgrund einsetzender Epoxidierung verringert werden, was die Effizienz der zugesetzten Aldehydmenge **2** verbessern würde. Das entstehende Ethylenoxid **8** wäre zudem ein leicht isolierbares Koppelprodukt mit gewissem Marktwert (Schema 22).



Schema 22. Postulierte Reaktionsweise zur Steigerung der Aldehyd-Effizienz durch den Zusatz von Ethylen

Führt man eine solche Reaktion bei 70 °C unter Einstellung einer Stöchiometrie von N (1) : N (O₂) : N (2) : N (7) : N (CO₂) = 1 : 2.1 : 2.0 : 2.0 : 34 und einer CO₂-Dichte von 0.17₆ g / ml durch, erhält man nach zehnstündiger Reaktionszeit eine Cyclooctanon-Ausbeute von 14.3%. Eine Ausbeute-steigerung wird hierdurch also nicht erreicht; auf weitere Untersuchungen in diesem Bereich wurde aus diesem Grund verzichtet.

3.7.2.2 Cyclooctan-Oxidation unter Zusatz katalytischer Mengen an *N*-Hydroxy-phthalimid oder *N*-Hydroxy-succinimid

Das momentan wohl leistungsfähigste Katalysatorsystem für Flüssigphasenoxidationen von Alkanen bei milden Bedingungen stellt eine Mischung aus Cobalt(III)-Salzen und *N*-Hydroxy-phthalimid (NHPI) **9** dar, welches vor allem von *Ishii* und Mitarbeitern seit 1993 intensiv untersucht wird.¹⁰⁵ Neben der hohen Publikationsaktivität in wissenschaftlichen Journalen zeigt vor allem die große Anzahl von Patentanmeldungen auf diesem Gebiet das Interesse an einer industriellen Applikation dieses Systems.

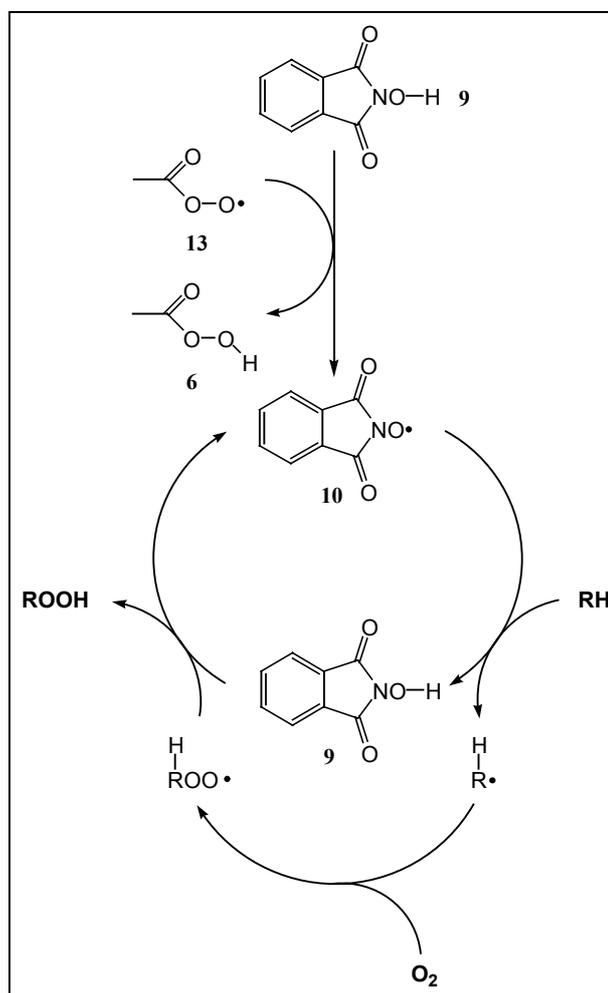
Eine direkte Überführung dieser homogenen katalysierten Transformation in das überkritische Kohlendioxid als Reaktionsmedium ist aus Löslichkeitsgründen wenig vielversprechend, da sich das sehr polare Lösungsmittel Essigsäure als das geeignetste Lösungsmittel herausgestellt hat. Letzteres ist vermutlich maßgeblich für effektive Transformationen an den Cobalt-Zentren entscheidend, denen nach Literaturmeinungen zwei Funktionen zukommen:

1. die Generierung der Alkan-aktivierenden Phthalimid-*N*-oxyl-Radikale (PINO) **10**
2. die Umwandlung der entstehenden Hydroperoxide in Ketone, Alkohole und Carbonsäuren nach *Haber-Weiss*-Mechanismen.

Der wesentliche Anreiz für die Durchführung NHPI-katalysierter Reaktionen in der vorliegenden Untersuchung liegt in der hohen Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Substitution des Löslichkeits-limitierenden Cobalt-Salzes durch den Acetaldehyd **2**: Zum einen sollten gebildete Acylperoxoradikale in der Lage sein, PINO-Radikale **10** aus katalytisch zugegebenen Mengen an NHPI **9** zu erzeugen, und zum anderen ergeben sich in dieser Studie – wie unter Abschnitt 3.11 detailliert erläutert – deutliche Hinweise für eine Aldehyd-bewirkte Reduktion gebildeter Hydroperoxide in die zugrunde-

liegenden Alkohole. Somit bestünde prinzipiell die Möglichkeit, mit Hilfe der entstehenden Acylperoxoradikale den *katalytischen* PINO-NHPI-Zyklus zu initiieren, was eine signifikante Umsatzsteigerung bewirken könnte.

Ein unter Analogie-Gesichtspunkten erstellter mechanistischer Vorschlag zur Aldehyd-initiierten PINO-Radikal-Bildung und dessen C-H-Aktivierung ist in Schema 23 dargestellt. Der Zusatz von 2 mol% **9** zu den Standardreaktionsbedingungen dieser Studie liefert eine Ausbeutesteigerung von 19.4 auf 23.1% (Eintrag 1 vs. 2 in Tabelle 3). Hierdurch kann dem NHPI **9** ein katalytisch promovierender Effekt attestiert werden. Eine Dosierungserhöhung auf standardmäßige 10 mol% bewirkt keine Ausbeutesteigerung (4 vs. 2), was auf die unzureichende Löslichkeit zurückgeführt wird. Deren kritischer Einfluss wird insbesondere bei einem Vergleich unter Aldehyd-freien Bedingungen ersichtlich. Der Zusatz von 5 ml Essigsäure ist dann für einen signifikanten Umsatz existentiell (7 vs. 6). Letztere Vermutung ist konsistent mit dem beobachteten Phasenverhalten. Bei Verwendung von **9** beobachtet man während der Reaktion durchgängig das Auftreten fester Reaktionsbestandteile.



Schema 23. Prognostizierte katalytische Wirkungsweise des NHPI unter den getesteten Reaktionsbedingungen

Tabelle 3. Untersuchungen zum Einfluss von NHPI- oder NHSI-Zusätzen auf die Ausbeute und Selektivität an Cyclooctanon^[a]

Nr	Additiv	N (Acetaldehyd)	Molsieb	Essigsäure	WFR ^[b] / %	Cyclooctanon-	
						Ausbeute / %	Selektivität / %
1	—	2.0	—	—	86	19.4	64
2	NHPI 2 mol%	2.0	—	—	82	23.1	59
3	NHPI 2 mol%	2.0	5 g	—	82	14.8	60
4	NHPI 10 mol%	2.0	—	—	81	21.8	59
5 ^[c]	NHSI 10 mol%	2.0	5 g	—	80	4.7	56
6	NHPI 10 mol%	—	—	—	88	0.2	34
7	NHPI 10 mol%	—	—	5 ml	87	3.8	63

[a] N (Cycloctan : O₂ : Acetaldehyd : CO₂) = 1 : 2.1 : 2.0 : 17, p (CO₂) = 0.18 g / ml, T = 70 °C, t = 10 h;

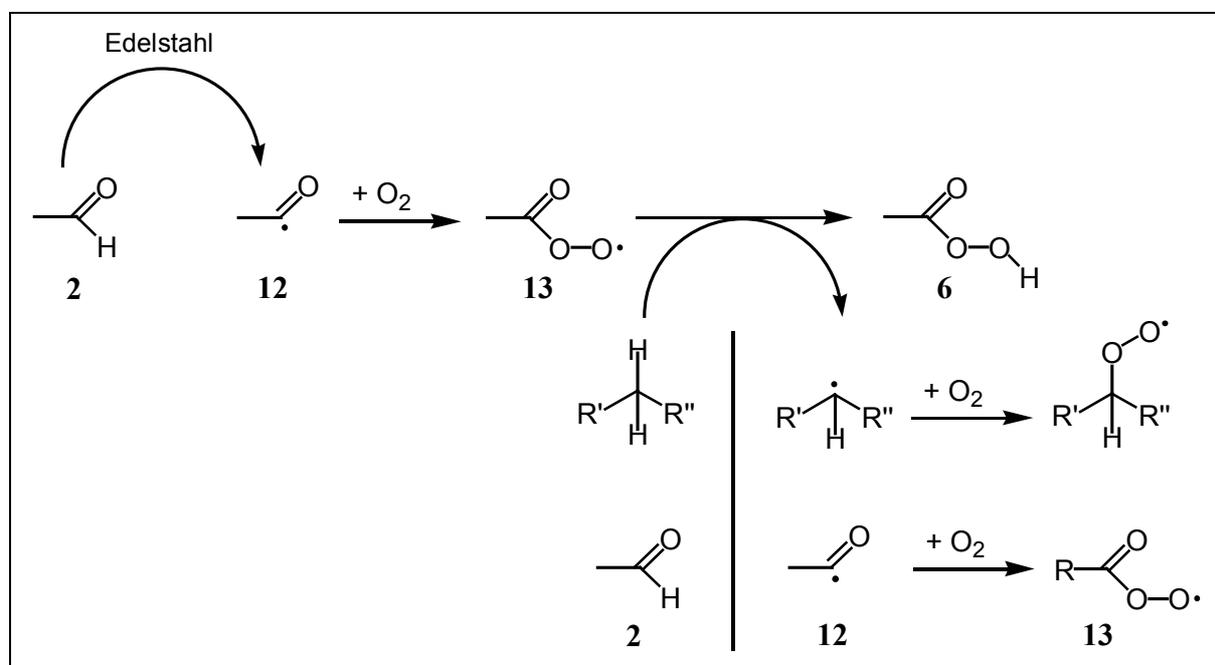
[b] Wiederfindungsrate; [c] T = 100 °C

Durch Substitution des NHPI **9** durch *N*-Hydroxy-succinimid (NHSI) **11** und einer Erhöhung der Reaktionstemperatur von 70 auf 100 °C wird ein flüssiger Radikalbildner erhalten, der sich – in Übereinstimmung mit Literaturangaben – aber deutlich weniger effektiv verhält (5 vs. 3). Ein in diesem Zusammenhang synchron untersuchter Einfluss der Zugabe von aktiviertem Molsieb der Porenweite 3 Å zur Bindung des frei werdenden Wassers erweist sich als kontraproduktiv (3 vs. 2).

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass – obwohl eine Ausbeutesteigerung im Vergleich zur Modellreaktion erzielt wird – aufgrund der überproportional steigenden Reagenz- und Isolierungskosten der Zusatz von NHPI bei dieser Reaktion im Reaktionsmedium Kohlendioxid keine Vorteile bringt.

3.8 Diskussion der Temperatur- und Dichte-Abhängigkeit

Um den Einfluss der Dichte- und Temperaturabhängigkeit zu erklären ist erstmalig der Blick in mechanistische Details dieser Reaktion notwendig. Generell ist festzustellen, dass es sich bei dieser Oxidation um einen gekoppelten Prozess handelt oder – plakativer ausgedrückt – um einen „Oxidations-Wettkampf“ zwischen dem Alkan und dem Aldehyd **2** (Schema 24).



Schema 24. Edelstahl-initiierte Generierung und mögliche Reaktionsweisen des Peroxyacylradikals

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen ist davon auszugehen, dass die eigentlich Sauerstoff aktivierende Spezies das Acylradikal **12** darstellt. Dieses wird vermutlich durch einen endogenen und zugleich Geschwindigkeits-bestimmenden Prozess generiert, der durch die Edelstahloberfläche des

Reaktors initiiert wird (siehe Abschnitt 1.1). **7** addiert dann bereitwillig molekularen Sauerstoff zur Ausbildung des Peroxoacylradikals **13**. Dieses hat eine vergleichbar hohe Stabilität und damit Lebenszeit und ist daher mit ziemlicher Sicherheit die Schlüsselspezies für die Alkan-Aktivierung (s.u. bei der Umsetzung von Adamantan). In diesem System erfolgt eine Alkanoxidation daher nur, solange **2** und O₂ zugegen sind.

13 hat die Möglichkeit, ein H-Atom von **2** oder dem Alkan zu abstrahieren, wobei der Angriff auf den Aldehyd **2** bei niedrigen Temperaturen deutlich bevorzugt ist. Höhere Reaktionstemperaturen nivellieren jedoch in steigendem Maße den relativen Unterschied der freien Aktivierungsenergien. Da das System somit zunehmend weniger in der Lage ist, zwischen den beiden Substraten zu diskriminieren, wird das Alkan verstärkt in den Autoxidations-Prozess involviert.

Einen verstärkte Beteiligung des Alkans am Oxidationsprozess erzielt man ferner durch eine vergleichsweise geringe Stationärkonzentration an **2**. Diese wird auch durch die langsame Zugabe per Diffusion aus der Dosiereinheit mit nur gering geöffnetem Nadelventil erreicht. Die vollständige Öffnung des Nadelventils lieferte unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen eine Ausbeuteminderung um etwa 20% relativ (8.4% vs. 7.1%, CO₂-Dichte = 0.69 g / ml, T = 52 °C). Der Versuch, die Diffusionsraten durch den Einsatz einer HPLC-Pumpe weiter zu senken und instrumentell vollständig zu kontrollieren, liefert keinen signifikant besseren Umsatz bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C (gepulste Aldehydzugabe in 0.06 ml Aliquoten über eine Dauer von 5 h). Ein Vorteil der Verwendung einer Dosiereinheit anstelle einer HPLC-Pumpe liegt neben der Vereinfachung des apparativen Aufwandes in der exakten Kontrolle der insgesamt zugefügten Aldehydmenge, die sich empfindlich auf den detektierten Alkanumsatz auswirkt. Durch gravimetrische Einwaage von **2** in der verwendeten Dosiereinheit dürfte der diesbezügliche Fehler bei allen hier vorgestellten Experimenten bei ≤ 3% liegen.

Der starke Einfluss der CO₂-Dichte auf den Alkanumsatz lässt sich ebenfalls durch die Konzentrationsänderung am Reaktionsort erklären. Bei einer CO₂-Dichte von 0.60 g / ml liegt ein einphasiges homogenes Reaktionsgemisch vor. Verringert man nun die CO₂-Dichte auf einen Wert von 0.18 g / ml, so werden die Löslichkeitseigenschaften des komprimierten Kohlendioxids wesentlich schlechter, was zur Ausbildung eines mindestens zweiphasigen Reaktionssystems, bestehend aus einer Gas- und einer flüssigen Phase, führt (Abbildung 25).

Aufgrund der relativ geringen Flüchtigkeit des Cyclooctans (Sdp⁰ = 152 °C) ist davon auszugehen, dass sich dieses bevorzugt in der flüssigen Phase anreichern wird, wohingegen der wesentlich flüchtigere Acetaldehyd (Sdp⁰ = 20 °C) ein beträchtliches Potential besitzt, sich bei Reaktionstemperaturen ≥ 42 °C zu einem hohen Grad in der Gasphase zu lösen (siehe auch Dew-Point-Messungen in Abschnitt 3.14). Da anzunehmen ist, dass der Ort der Autoxidation bei dem mehrphasigen Reaktionssystem die flüssige Phase ist,^{106, 107} hat man somit erreicht, die Konzentration des Acetaldehyds in der Reaktionsphase zu erniedrigen. Stattdessen wird das Cyclooctan verstärkt in den Oxidationszyklus integriert, woraus sich der deutlich höhere Alkanumsatz im gas-flüssig-Phasensystem erklären lässt.

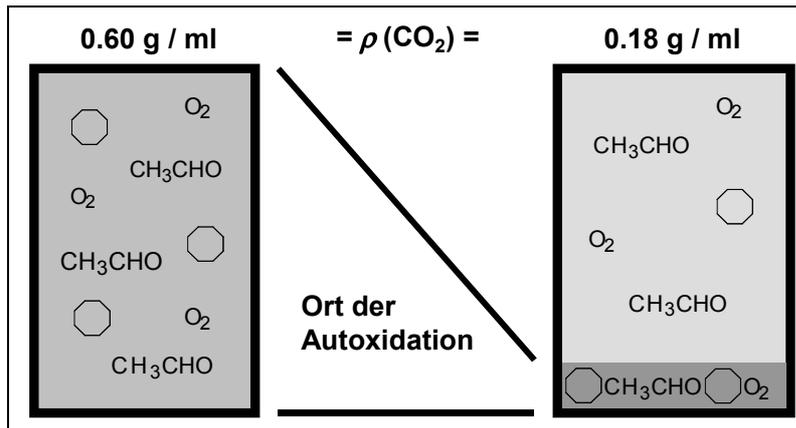


Abbildung 25. Schematische Darstellung des Phasenverhaltens als Funktion der CO_2 -Dichte

Um zu belegen, dass die Ursache der geringeren Alkanumsetzung nicht in einem unvollständigen Aldehydumsatz unter einphasigen Bedingungen begründet ist, wurde eine GC-online-Messung unter diesen einphasigen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Man erkennt in Abbildung 26, dass auch hier ein praktisch quantitativer Aldehydumsatz von etwa 97% bei deutlich schlechterem Cyclooctan-Umsatz erreicht wird (10% bei $\rho_{\text{CO}_2} = 0.18 \text{ g / ml}$ vs. 28% bei $\rho_{\text{CO}_2} = 0.60 \text{ g / ml}$, $T = 52 \text{ }^\circ\text{C}$).

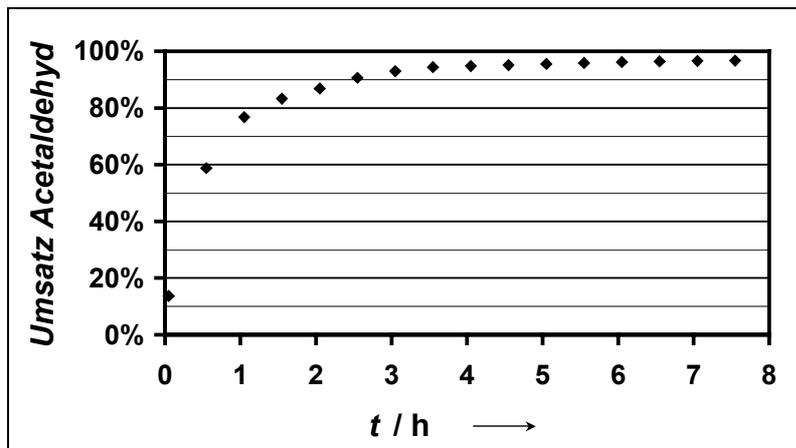
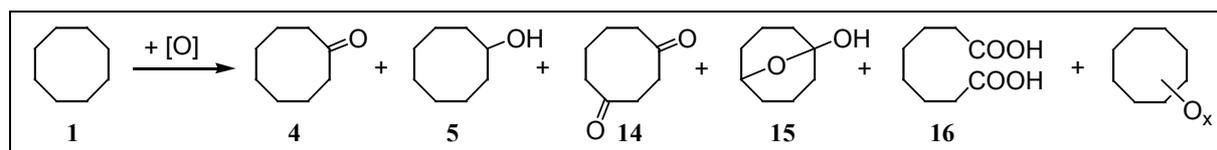


Abbildung 26. GC-Online Messung zur Umsatzbestimmung des Acetaldehyds bei einer CO_2 -Dichte von 0.60 g ml^{-1} und einer Reaktionstemperatur von $52 \text{ }^\circ\text{C}$

3.9 Diskussion der Produktselektivität

Neben dem als Hauptprodukt gebildeten Keton **4** liefert die Oxidation von **1** unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine Reihe von Nebenprodukten, die wichtige Rückschlüsse auf den Mechanismus der Sauerstoffübertragung zulassen. Die in Schema 25 nummerierten Produkte konnten dabei in signifikanten Mengen beobachtet werden.



Schema 25. Reaktionsprodukte der Modellreaktion

Die iodometrische Bestimmung der Hydroperoxide lieferte durchweg Gehalte von <4%, wobei eine Korrelation mit dem erhaltenen Umsatz, der Reaktionstemperatur oder der CO₂-Dichte nicht festgestellt werden konnte. In Tabelle 4 sind die gefundenen Umsätze und Selektivitäten als Funktion der Temperatur dargestellt.¹⁰⁸

Tabelle 4. Cyclooctan-Umsätze, Cyclooctanon-Ausbeuten und Selektivitäten der Modellreaktion als Funktion der Temperatur^a

T / °C	t / h	Umsatz / %		Ausbeute / %		Selektivitäten / %			
		1	4	4	5	14	15	div.	
42	46	24	15.7	66	7.1	8.0	3.8	15	
52	26	28	18.4	67	8.5	7.8	3.5	13	
70	10	31	19.2	62	6.2	11	4.4	16	
90	1.4	34	19.5	58	5.9	12	5.3	19	

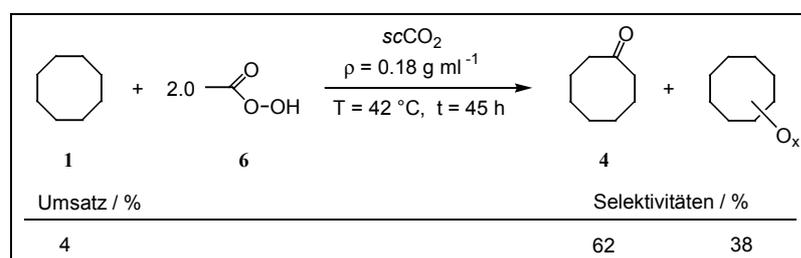
^a Bestimmt durch GC-Analyse; $\rho(\text{CO}_2) = 0.18 \text{ g ml}^{-1}$, N (1 : O₂ : Acetaldehyd : CO₂) = 1 : 2.1 : 2.0 : 16; Details siehe Experimenteller Teil.

Aus Tabelle 4 erkennt man, dass mit steigender Reaktionstemperatur

- höhere Ausbeuten an Cyclooctanon **4** erhalten werden, wobei dies durch steigende Umsätze bewirkt wird
- die Selektivität bezüglich der Monosubstitutionsprodukte **4** und **5** sinkt, was auf Folgereaktionen hindeutet
- die Selektivität der 1,4- und 1,5-Disubstitutionsprodukte **14** und **15** steigt.

Durch die beobachtete Produktverteilung ergibt sich bereits ein wichtiger Hinweis für das Auftreten freier Radikale. Eine ionische Oxidation durch die anwesende Peressigsäure unter evtl. intermediärer

Bildung von Metalloxo-Einheiten ist zwar generell denkbar, jedoch zeigt eine entsprechende Vergleichsuntersuchung geringen Umsatz und deutlich verschiedene Selektivität (Schema 26).



Schema 26. Umsetzung des Cyclooctan mit 40%iger Peressigsäure (Lösungsmittel Essigsäure)

Die Produkte **4**, **5** und **14** wurden bereits für die Oxidation des Cyclooctans in der Literatur beschrieben. Die Korksäure **16** (Octandisäure), deren Bildung in mehreren Arbeiten – allerdings unter drastischeren Reaktionsbedingungen – dokumentiert ist,¹⁰⁹ konnte nur in Spuren nachgewiesen werden.

Über die Generierung des bicyclischen Hemiketal **15** wurde bisher bei der Oxidation von **1** noch nicht berichtet. Diese Verbindung konnte mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie isoliert und anschließend anhand der ¹H- und ¹³C-NMR-Resonanzen durch Vergleich mit erhältlichen Literaturdaten zweifelsfrei nachgewiesen werden.¹¹⁰ Letzteres Spektrum ist samt Zuordnung in Abbildung 27 gezeigt. Neben dem 1,4-Cyclooctadion **14** stellt **15** das einzige Disubstitutionsprodukt der Reaktion dar, welches in signifikanten Mengen gebildet wird. Ursache der bevorzugten Bildung des 1,4-Disubstitutionsprodukts liegt in der kinetisch bevorzugten 4-Position des intermediär entstehenden Cyclooctyl-peroxoradikals **17** gegenüber einem intramolekularen Angriff (Schema 26). Ergebnisse zur Untersuchung der dominierenden Konformation des Cyclooctans und des Cyclooctanons legen nahe, dass das Cyclooctyl-peroxoradikal bevorzugt in der in Schem 26 gezeigten Konformation A und B vorliegt.¹¹¹ Die Existenz von B erklärt die kinetische Aktivierung der 4-Position. Eine Aktivierung der 5-Position würde sich durch die zusätzlich dargestellte Konformation C erklären. Sie dürfte erheblich energieintensiver sein, jedoch ein lokales Minimum auf der Energiehyperfläche besitzen. Unter Abstraktion eines Wasserstoffatoms in einer der beiden Positionen entstehen dann die Hydroperoxidradikale **18** und **19**, welche die in Abschnitt 3.11 diskutierten Reaktionskaskaden eingehen.

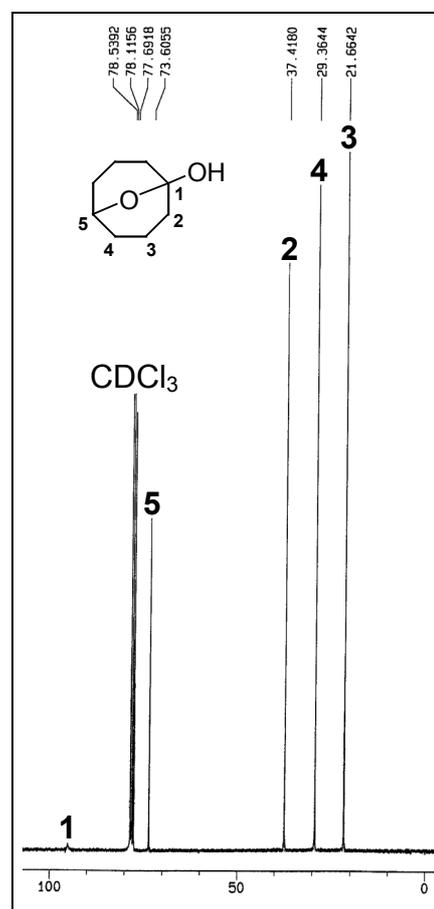
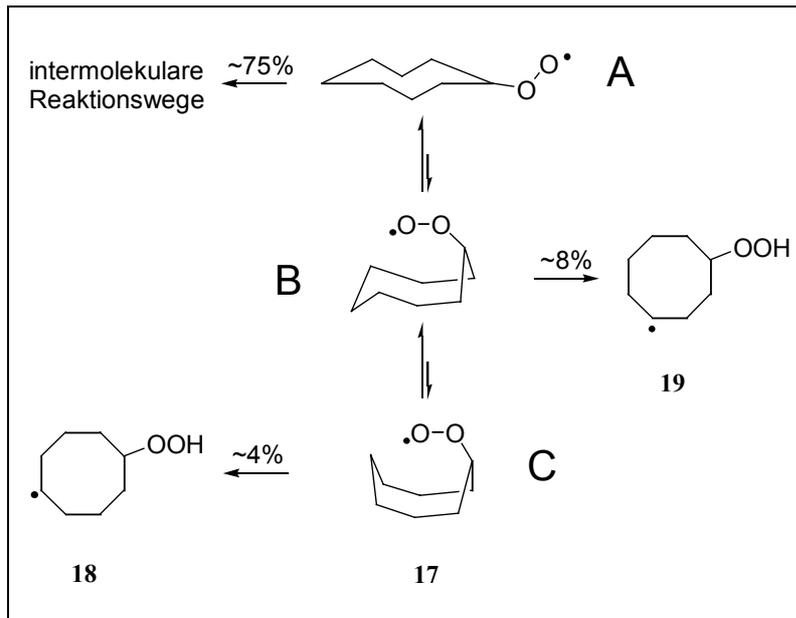


Abbildung 27. ¹³C-NMR-Spektrum von 9-Oxabicyclo-(3.3.1)nonan-1-ol **15**



Schema 27. Kinetisch bevorzugte Positionen gegenüber einem intramolekularen Angriff des Cyclooctyl-peroxoradikals 17

3.10 Oxidation ausgewählter Alkane und Alkyларомaten

Nachdem für die Modellreaktion optimierte Reaktionsbedingungen gefunden wurden, sind auch andere Alkane und Alkyларомaten unter diesen Bedingungen getestet worden. Tabelle 5 dokumentiert die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 5. Oxidationen von Alkanen und Alkyларомaten mit molekularem Sauerstoff in der Anwesenheit von Acetaldehyd^[a]

Nr.	Substrat	U /% ^[b]	Produkte (GC-FID Responsefaktoren)	S /% ^[c]	A /% ^[d]	ROOH / mmol ^[e]	Wiederfindungsrate / % ^[f]
1	Adamantan 20	3	Adamantan-2-on 21 Adamantan-1-ol 22 Adamantan-1,3-diol 23	11 49 40	0.3 1.5 1.3	0.53	n.b.
2	<i>n</i> -Butan 24	~ 1	2-Butanon 25	~ 40	~0.4	n.b.	n.b.
3	Cyclohexan 26	10	Cyclohexanon (1.43) 27 Cyclohexanol (1.33) 28 ϵ -Caprolacton (1.32 ^[g]) 29 Rest (1.40 ^[g])	42 12 18 28	4.2 1.2 1.8 2.8	0.17	84
4	Cyclooctan 1	28	Cyclooctanon (1.236) 4 Cyclooctanol (1.240) 5 Cyclooctan-1,4-dion (1.40 ^[g]) 14 9-Oxabicyclo-(3.3.1)nonan-1-ol (1.32 ^[g]) 15 Rest (1.40 ^[g])	67 8.5 7.8 3.5 13	18.4 2.3 2.2 1.0 3.6	1.31	87
5	Cyclododecan 30	14	Cyclododecanon (1.15) 31 Cyclododecanol (1.14) 32 Rest (1.30 ^[g])	70 17 13	9.5 2.4 1.7	0.42	99
6	Ethylbenzol 33	17	Acetophenon (1.10) 34 1-Phenyl-ethanol (1.14) 35 Rest (1.30 ^[g])	89 3.8 6.9	15.5 0.7 1.2	0.87	103
7	Cumol 36	34	Acetophenon (1.10) 34 2-Phenyl-propan-2-ol (1.15) 37 1-Methyl-1-phenylethylacetat (1.40 ^[g]) 38 Rest (1.40 ^[g])	17 66 8.5 8.5	5.8 22.2 2.9 2.9	>1.90	98

[a] N (Kohlenwasserstoff : O₂ : Acetaldehyd) = 1 : 2.1 : 2.0; T = 52 °C; t = 27 h; für weitere Beschreibungen der Reaktionsbedingungen: siehe Experimenteller Teil. Analysiert mittels GC/FID und GC/MS unter Verwendung geeigneter *n*-Alkane als Interne Standards. [b] Umsatz = Σ n (Produkt, GC) / n (Kohlenwasserstoff, beschickt). [c] Selektivitäten = n (Produkt, GC) / Σ n (Produkt, GC). [d] Ausbeuten = n (Produkt, GC) / n (Kohlenwasserstoff, beschickt). [e] Bestimmt mittels Iodometrie.¹⁰³ [f] Wiederfindungsrate der GC-Messung = Σ n (Kohlenwasserstoff + Product, GC) / n (Kohlenwasserstoff, beschickt). [g] geschätzter Wert

Man erkennt, dass die cyclischen Alkane **1**, **26** und **30**, welche eine Ringgröße zwischen C₆ und C₁₂ aufweisen, sowie die Alkyларомaten Ethylbenzol **33** und Cumol **36** durch diese Oxidationsmethodik mit guten Umsätzen und Selektivitäten funktionalisiert werden können. Das acyclische *n*-Butan **24** erwies sich erwartungsgemäß als schwierig zu oxidieren und ist als Substrat unter diesen Bedingungen ungeeignet. Wichtige Gründe für die verschiedenen Umsätze der Kohlenwasserstoffe liegen in den unterschiedlichen C-H-Bindungsdissoziationsenergien (vgl. Tabelle 6) und in der unterschiedlichen Anzahl äquivalenter C-H-Bindungen (statistischer Effekt). Bei der gewählten Reaktionstemperatur

von 52 °C reicht die durchgehend verwendete Reaktionszeit von 27 h für die Plateaubildung der in Abbildung 20 dargestellten zeitaufgelösten IR-Absorption in allen Fällen aus.

Die Wiederfindungsraten in der anschließenden GC-Analyse liegen zwischen 84-103%. Bei den Hauptprodukten wurden die Responsefaktoren durchweg ermittelt, bei den Nebenprodukten wurden die angegebenen Werte zur Quantifizierung verwendet. Die Bestimmung der Peroxide entsprechender Probenaliquote zeigt mit Ausnahme der Umsetzung von **36** auch hier durchweg Gehalte von <4% auf. Im Falle von **36** verhinderte die gelb-bräunliche Produktfärbung eine verlässliche iodometrische Bestimmung.

Tabelle 6. C-H-Bindungsdissoziationsenergien der hier verwendeten Kohlenwasserstoffe

Substrat	$\Delta_D E$ (C-H) in kJ mol⁻¹
<i>n</i> -Butan 24	432 ^[a]
Cyclohexan 26	419 ^[b]
Cyclooctan 1	398 ^[b]
Cyclododecan 30	n.v.
Ethylbenzol 33	314 ^[a]
Cumol 36	310 ^[c]
Acetaldehyd 2	374 ^[d]

[a] sek. C-H, [b] Mittelwert aus äquatorialen und axialen Positionen, [c] tert. C-H, [d] acyl-H.

Obwohl die C-H-Bindungsdissoziationsenergien der sekundären C-H-Bindung von Ethylbenzol **33** deutlich niedriger ist als die des Acetaldehyds **2**, kann **33** unter Verzicht von **2** wesentlich schlechter unter ansonsten identischen Bedingungen umgesetzt werden. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 95 °C liefert einen maximalen Umsatz von 6%. Die Selektivitäten bzgl. **34** (55%) und **35** (34%) unterscheiden sich gravierend von denen unter den Bedingungen von Eintrag 5 in Tabelle 5. Dieses Experiment belegt noch einmal die Schlüsselrolle von **2** in der Aktivierung des molekularen Sauerstoffs.

Ein wichtiges Testsubstrat, welches ermöglicht, Rückschlüsse auf das dominierende H-Atom-abstrahierende Radikal bei Oxidationsprozessen zu ziehen, ist Adamantan **20**. Ausschlaggebend ist dabei das Verhältnis der Oxygenierung an tertiären zu sekundären C-Atomen. Wenig reaktive Radikale favorisieren aufgrund der geringeren Bindungsdissoziationsenergie und der ausgeprägteren Hyperkonjugation entstehender Alkylradikale die Funktionalisierung tertiärer C-Atome in besonderer Weise. Verbindung **20** zeichnet sich hierbei durch chemisch einheitliche sekundäre bzw. tertiäre Positionen über das gesamte Molekül aus und ermöglicht damit Vergleichsstudien unter Wahl unterschiedlicher Reaktionsbedingungen. Unter den für das Cyclooctan **1** in der vorliegenden Studie optimierten Reaktionsbedingungen zeigt **20** nur geringe Umsätze, was zumindest teilweise auf die schlechte Löslichkeit der festen Substanz in komprimiertem CO₂ zurückzuführen ist (Tabelle 5, Eintrag 1).

Unter Berücksichtigung der Zweifachsubstitution und des statistischen Faktors von 3 (4 tertiäre vs. 12 sekundäre C-Atome) entspricht die Produktverteilung einer $C^3 : C^2$ -Selektivität von 35 : 1. Dieser Wert ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit einem Reaktionsverlauf auf Basis eines homolytischen C-H-Bindungsbruchs durch ein selektiv wirkendes Radikal. Tabelle 7 bietet gute Vergleichsmöglichkeiten zwischen den gefundenen Selektivitäten aus der Literatur und denen dieser Studie.

Tabelle 7. Beobachtete Chemoselektivität bei der Oxidation von Adamantan **20** mit molekularem Sauerstoff

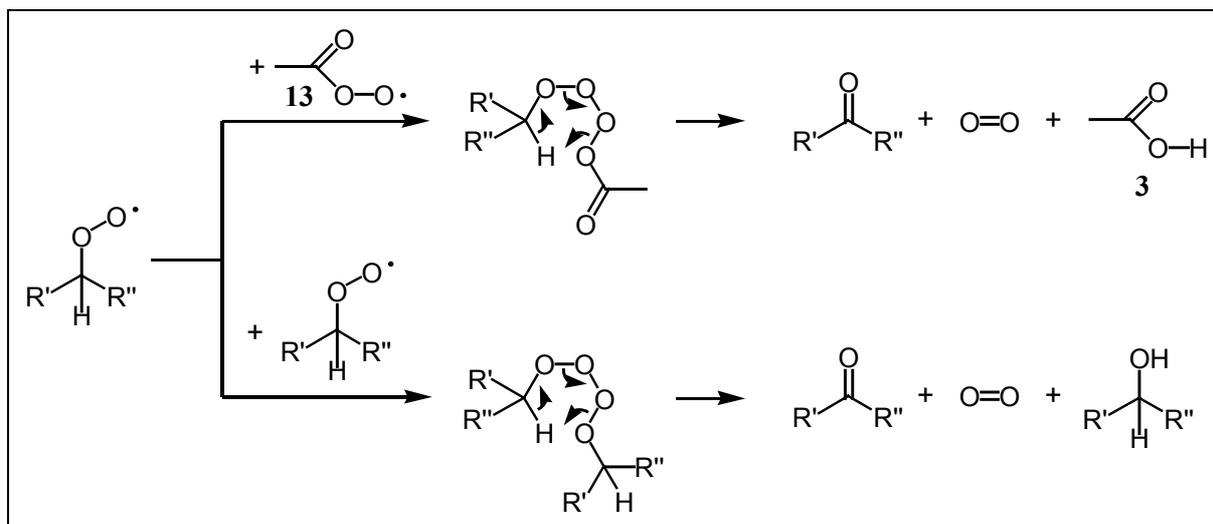
Nr.	Methodik	C^3 / C^2	Ref.
1	Fe(II) / Zn (Gif ^{IV})	3	112
2	Co oder Mn oder Ru (TPFPP) / Acetaldehyd (0.1 Äquivalente)	8-9	113
3	PW ₉ -Fe ₂ Ni	10	114
4	Fe (nanostrukturiert, amorph) / Isobutyraldehyd (0.2 Äquivalente)	12	115
5	CH ₃ C(O)OO· (aus CH ₃ COCl + KO ₂)	12	116
6	H ₅ PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀ / Isobutyraldehyd (0.7 Äquivalente)	14	112
7	Mn(TPP)Cl / Pt / H ₂	17	117
8	Fe ₂₀ Ni ₈₀ (amorphe Legierung) / Isobutyraldehyd (0.2 Äquivalente)	17	118
9	Fe / AcOH / Heptanal (4.0 Äquivalente)	20	119
10	Co (nanostrukturiert, amorph) / Isobutyraldehyd (0.2 Äquivalente)	22	118
11	Co(acac) ₂ / NHPI	31	120
12	Cu(OH) ₂ / CH ₂ Cl ₂ / Acetaldehyd (3.0 Äquivalente)	32	121
13	Edelstahl / CH ₃ CHO (2.0 Äquivalente)	35	diese Studie
14	[ZnRu(III) ₂ (OH) (ZnW ₉ O ₃₄)] ¹¹⁻	>110	122

Insgesamt suggerieren die aufgelisteten Selektivitäten in Tabelle 7 bei den aldehydischen Systemen den Eindruck, dass mit steigender Aldehydmenge und geringerer Verfügbarkeit metallischer (Eisen-) Ionen freie Peroxoacylradikale das Reaktionsgeschehen zusehends dominieren und andere Radikalreaktionen überkompensieren. Die Metallzentren dienen hier vermutlich vornehmlich als Initiatoren zur Acylradikalbildung. Von einem parallelen Auftreten weit langsamerer ionischer Mechanismen über Metalloxo-Komplexe ist generell nicht auszugehen, jedoch steigt das Potential für eine Vielzahl ionischer Elementarreaktionen nach praktisch vollständigem Aldehydumsatz. Man findet eine mit dem Phthalimid-*N*-oxyl-Radikal **10** (PINO aus NHPI, siehe Tabelle 7, Eintrag 11) in etwa vergleichbare Reaktivität. Die direkte Erzeugung von **13** gemäß Tabelleneintrag 5 zeigt zwar eine geringere Selektivität, allerdings kann bei dieser Darstellungsmethodik eine Parallel-Erzeugung anderer reaktiver Spezies nicht ausgeschlossen werden.

3.11 Mechanistische Aspekte

Tabelle 5 in Abschnitt 3.10 ist zu entnehmen, dass man bei der Oxidation von Alkanen mit bevorzugter Reaktivität an sekundären C-H-Bindungen eine hohe Keton- zu Alkohol-Selektivität beobachtet. Die reaktiveren tertiären H-Atome der Verbindung **36** oder des Adamantans werden sehr selektiv zu den entsprechenden Alkoholen überführt. Ein zur Bildung des jeweiligen Ketons erforderlicher C-C-Bindungsbruch wird nur bei **36** und hier im vergleichsweise geringen Umfang beobachtet. Diese Beobachtung wird im weiteren Verlauf noch im Detail diskutiert werden.

Die hohe on-/ol-Selektivität bei den sekundären C-H-Bindungen wurde kürzlich in einer kinetischen Studie zur katalysatorfreien Oxidation von Cyclohexan mit O₂/Propionaldehyd-Mischungen¹²³ mit Hilfe des Russel-Mechanismus (siehe Schema 11) gedeutet.^{124, 125} Dieser erklärt die Produktbildung aus den entstandenen Peroxoalkylradikalen (vgl. Schema 5) durch reversible Terminierungsreaktionen zu den gezeigten O₄-Ketten-Addukten. Der hierzu notwendige inerte Stoßpartner (z.B. die Reaktorwand), der die dabei frei werdende Bindungsenergie absorbiert, ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Da der inerte Stoßpartner definitionsgemäß nicht in die Molekularität der Reaktion eingerechnet wird, handelt es sich um eine bimolekulare Reaktion.

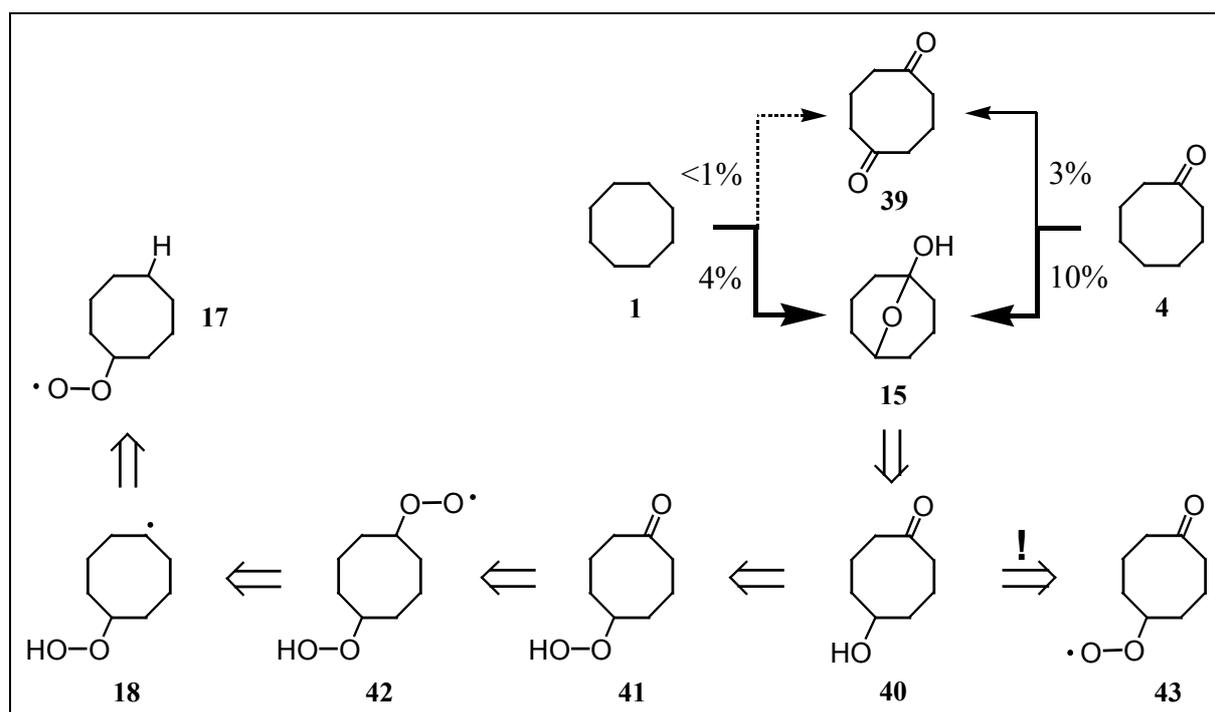


Schema 28. Möglicher Reaktionsmechanismus für die Generierung von Ketonen und Alkoholen bei sekundären C-Atomen durch Rekombination intermediär entstehender Peroxo-Radikale ("Russel Mechanismus")

Die gezeigten Addukte gehen nach einer pericyclischen Umlagerung, bei der molekularer Sauerstoff zurückgebildet wird, in die Produkte über. Für diesen Mechanismus ist die Anwesenheit mindestens eines α -H-Atom nötig, weshalb durch diese Reaktionsfolge die Produktbildung aus tertiären C-H-Bindungen nicht erfolgen kann. Im Falle der Rekombination eines Alkylperoxoradikals und des Peroxoacylradikals **13** entstehen hierbei ein Molekül Keton und ein Molekül Essigsäure **3**. Rekombinieren hingegen zwei Alkylperoxoradikale, so entsteht jeweils ein Molekül Keton und ein Molekül Alkohol. Da nun unter Reaktionsbedingungen davon auszugehen ist, dass die Konzentration der

Moleküle **13** – aufgrund ihrer leichteren Generierbarkeit und höheren Stabilität – höher ist als die der Peroxoalkylradikale, werden letztere bevorzugt mit **13** rekombinieren. Insofern ist dieser Mechanismus konsistent mit der in der vorliegenden Arbeit beobachteten hohen Keton : Alkohol-Selektivität.

Im weiteren Verlauf dieser Studie ergeben sich allerdings deutliche Hinweise darauf, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu einem beträchtlichen Teil alkoholische Zwischenstufen durchlaufen werden, die mit dem *Russel*-Mechanismus nicht vereinbar sind. Die hierzu vorliegenden Evidenzen leiten sich von der selektiven Bildung des bicyclischen Hemiketals **15** aus den Verbindungen **1** und **4** ab, die in getrennten Reaktionen jeweils als Edukte eingesetzt wurden.

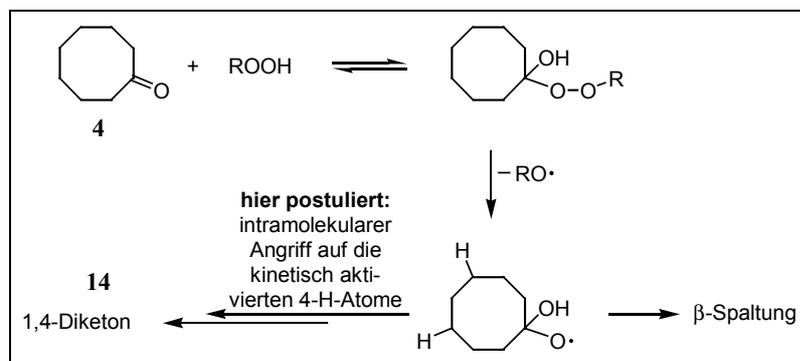


Schema 29. Erhaltene Selektivitäten bzgl. der 1,5-Disubstitutionsprodukte bei der Umsetzung von Cyclooctan und Cyclooctanon. Letztere spricht gegen eine dominierende Produkt-Bildung durch den *Russel*-Mechanismus.

Wie bereits in Abschnitt 3.9 angedeutet, besitzt das im Falle der Umsetzung von **1** entstehende Cyclooctyl-peroxoradikal **17** in 4- und 5-Stellung zwei kinetisch aktivierte Positionen für einen intramolekularen Angriff. Auffällig ist, dass das bicyclische Hemiketal **15** mit recht hoher Selektivität entsteht, das entsprechende 1,5-Diketon **39** aber nicht nachgewiesen werden kann. Sehr wahrscheinlich wird Verbindung **15** aus dem intermediär entstehenden Hydroxyketon **40** durch intramolekulare Hemiketalisierung gebildet. Diese 6-Ring-Cyclisierung scheint unter Reaktionsbedingungen bedeutend schneller zu sein als die Weiteroxidation zu **39**. Somit besitzt dieses System die intrinsische Eigenschaft, das alkoholische Intermediat **40** in einer vergleichsweise oxidationsstabilen Zwischenstufe **15** einzufrieren. Die Bildung von **40** aus **1** ist über die in Schema 29 dargestellte Reaktionssequenz **17** → **18** (intramolekularer Angriff) → **42** (Addition von O_2) → **41** (Rekombination und Spaltung) → **40** (Reduktion durch Aldehyd) denkbar – steht also nicht im Widerspruch zum *Russel*-Mechanismus.

Anders verhält es sich, wenn man unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen Cyclooctanon **4** zur Reaktion bringt. Man erhält ein Gemisch aus Disubstitutionsprodukten mit statistischer Verteilung der Funktionalisierung in 1,3- und 1,5-Position (2 : 1; bzgl. 1,4-Diketon s.u.). Bedeutsam ist, dass zwar geringe Mengen des 1,5-Diketons **39** anfallen, jedoch überwiegt die Bildung von **15** deutlich. Diese Tatsache bedingt die Umwandlung des Peroxoradikals **43** in das Hydroxyketon **40** in einem Ausmaß von mindestens 75% (vgl. angegebene Selektivitäten **15**: 10%, **39**: 3%). Hier ergibt sich nun ein Widerspruch zum *Russel* Mechanismus, da aus einem intermediären Peroxoradikal eine maximale on-/ol-Selektivität von 50% auftreten kann, was dem Grenzfall der ausschließlichen Rekombination zweier Peroxoalkylradikale entspricht. Aufgrund dieser Beobachtung ist anzunehmen, dass unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen im hohen Maße alkoholische Zwischenstufen durchlaufen werden und der *Russel* Mechanismus zumindest nicht dominieren kann.

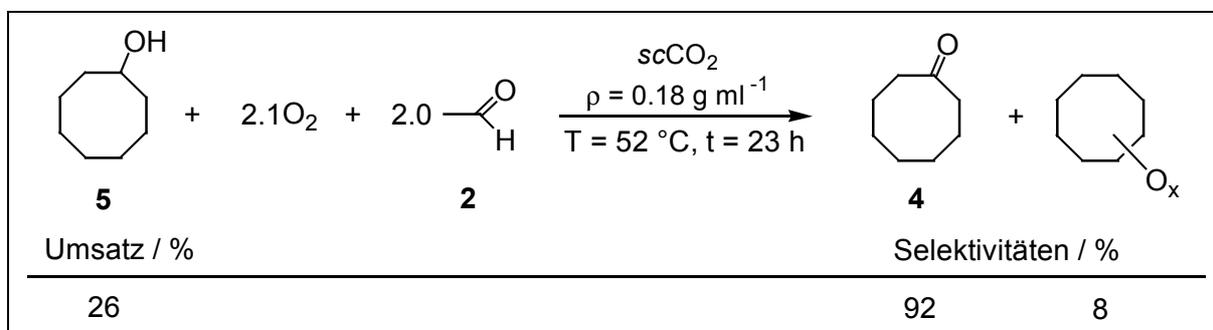
Erwähnenswert bei der Umsetzung des Ketons **4** ist ferner, dass auch hier das 1,4-Diketon **14** bevorzugt gebildet wird, obwohl der unter Abschnitt 3.9 beschriebene intramolekulare Angriff des Cyclooctylperoxy-Radikals **17** hier nicht vorstellbar ist. Genauer gesagt, wird etwa doppelt so viel 1,4- wie 1,3-Diketon erzeugt. Wengleich diese Beobachtung in der Literatur noch nicht beschrieben wird, bietet sich hierfür eine Erklärung an, die auf einer detaillierten Studie im Bereich der Cyclohexan-Oxidation basiert.¹²⁶ Man weiß, dass intermediär gebildete Hydroperoxide sich in signifikanten Mengen an Ketogruppen addieren (für das Cyclohexan-Gerüst beträgt die Gleichgewichtskonstante etwa 1 l mol^{-1}). Das entstehende Perhemiketal unterliegt deutlich leichter einer homolytischen O-O-Bindungsspaltung als ein entsprechendes Hydroperoxid (Schema 30).



Schema 30. Mögliche Reaktionsabfolge zur Erklärung der bevorzugten Bildung des Cyclooctan-1,4-diketons **14** aus Cyclooctanon **4**

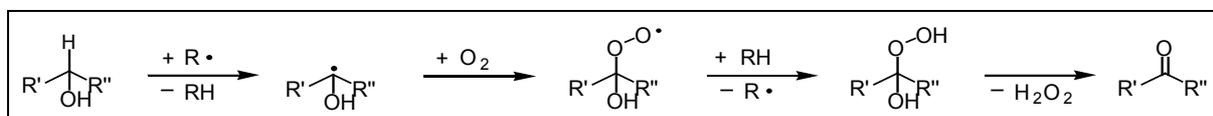
Das dadurch generierte Hydroxy-oxo-Radikal hat – im Falle des Cyclohexan-Gerüsts – die starke Tendenz zur β -Spaltung (s. u.), aus dem dann letztendlich Adipinsäure entsteht. Im Falle des Cyclooctan-Gerüsts könnte aufgrund der energetisch günstigen Konformation B (Schema 27, Abschnitt 3.9) auch eine intramolekulare H-Atom-Abstraktion an den kinetisch aktivierten 4-Positionen eintreten. Mit Hilfe der oben beschriebenen Folgereaktionen wäre dann die selektive Weiterreaktion zum 1,4-Diketon **14** plausibel.

Zur Absicherung der Annahme alkoholischer Intermediate wurde Cyclooctanol **5** als Substrat unter identischen Reaktionsbedingungen eingesetzt. Das Ergebnis dieses Experiments ist in Schema 31 dargestellt. Die für eine Radikalreaktion sehr hohe Selektivität bzgl. Cyclooctanon **4** steht im Einklang mit dem vermuteten konsekutiven Reaktionsablauf über alkoholische Zwischenstufen.



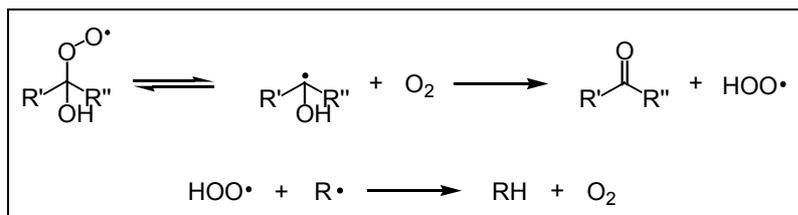
Schema 31. Selektive Umsetzung des Cyclooctanols **5** zum Cyclooctanon **4** unter den Bedingungen der Modellreaktion

Mechanistisch ist diese durch die vergleichsweise schwache C-H-Bindung bedingt, die geminal zur Hydroxyfunktion angeordnet ist und wesentlich leichter als alle anderen C-H-Bindungen abstrahiert werden kann. Die Ketonbildung erfolgt dann durch Eliminierung von Wasserstoffperoxid aus gebildeten Hydroxyalkyl-Hydroperoxiden (Schema 32).¹²⁵



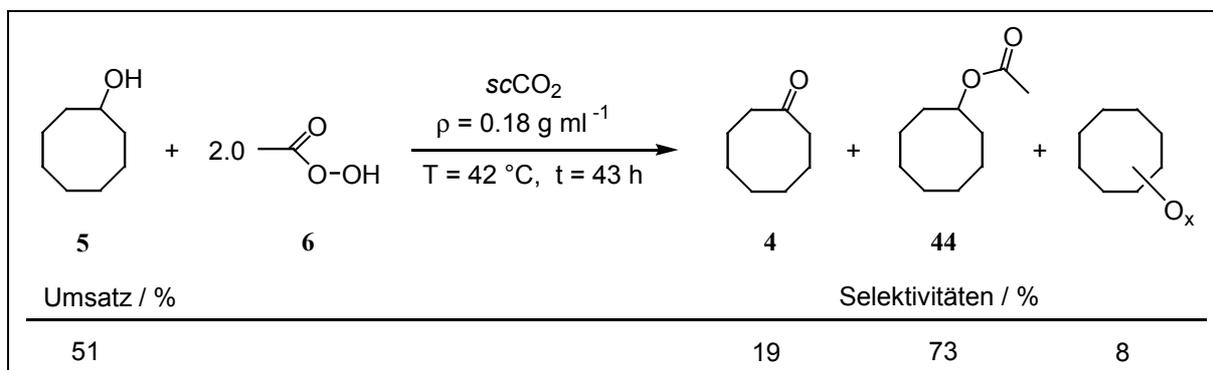
Schema 32. Radikalische Oxidation sekundärer Alkohole über Hydroxyalkyl-Hydroperoxide in Ketone

Der beobachtete Umsatz von 26% entspricht in etwa dem Umsatz des Cyclooctans **1** (28%). Die Ursache für die „nur“ vergleichbare Reaktivität von **5** liegt vermutlich in der reversiblen Addition von molekularem Sauerstoff an ein α -Hydroxyalkylradikal (Schema 33). Liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite, so bilden sich in einem irreversiblen Prozess Hydroperoxid-Radikale. Diese weisen eine sehr hohe Abbruchrate von $>10^9 \text{ L mol}^{-1}$ (Diffusions-kontrolliert) auf, d.h. sie sind in der Lage, freie Radikale sehr schnell aus dem System zu entfernen.¹²⁵ Hierdurch würde dann die Aldehyd-initiierte Autoxidation des Alkohols **5** partiell unterdrückt.



Schema 33. Inhibierende Wirkung von Hydroperoxoradikalen bei der Oxidation von sekundären Alkoholen

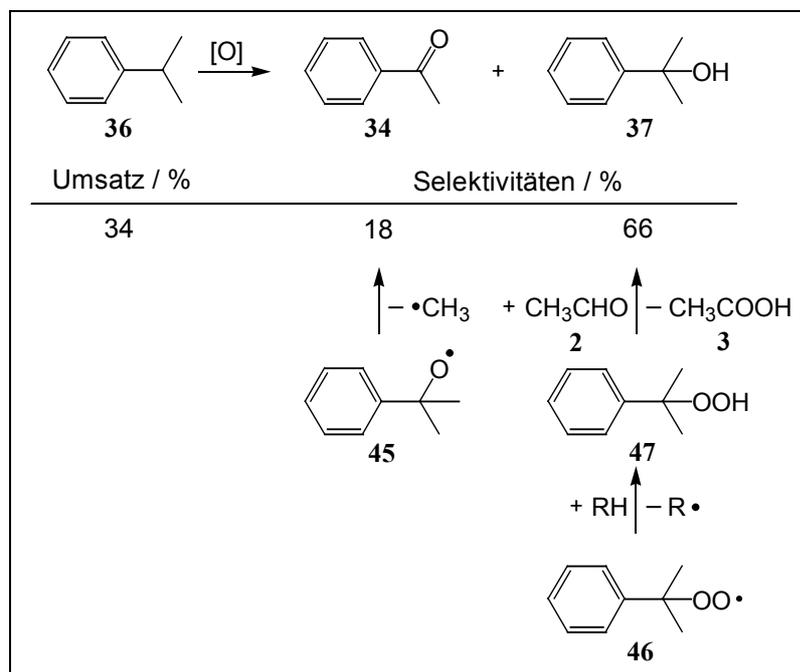
Zur Bildung der Ketone ist unter diesen Reaktionsbedingungen auch ein ionischer Oxidations-Mechanismus denkbar. Hohes Transformations-Potential weist hier insbesondere die im radikalischen Prozess entstehende Peressigsäure **6** auf, deren intermediäre Anreicherung in hohen Konzentrationen durch die online-IR-Spektroskopie nachgewiesen werden kann (vgl. Abbildung 19). Zur groben Abschätzung des Ausmaßes dieser Transformation wurde Verbindung **5** mit 2.0 Äquivalenten **6** (40:60 Gemisch mit Essigsäure) zur Reaktion gebracht (Schema 34). Obwohl ein Umsatz von 51% zu beobachten ist, spricht die erhaltene Selektivität gegen diese Transformation in einem bedeutsamen Ausmaß, da das Keton **4** nur mit 19%iger Selektivität und das Hauptprodukt Essigsäure-cyclooctylester **44** bei der Modellreaktion nicht in signifikanten Mengen nachgewiesen werden kann. Das bedeutet, dass die radikalische Weiterreaktion von **5** gegenüber der Reaktion in Schema 34 bevorzugt sein muss.



Schema 34. Umsetzung des Cyclooctanols mit 40%iger Peressigsäure (Lösungsmittel Essigsäure)

Aufgrund der deutlichen Hinweise für eine radikalische Konsekutivreaktion über alkoholische Intermediate erfordert die Bildung letzterer eine weitere mechanistische Erklärung ihrer Bildungsweise. Für Peroxoalkylradikale ist beispielsweise bekannt, dass diese sich in einer bimolekularen Reaktion, unter Verlust von molekularem Sauerstoff, in Alkoxyradikale umwandeln. Unter Aldehyd-freien Autoxidations-Bedingungen dominiert diese Umwandlung bei Abwesenheit jeglicher α -H-Atome. Alkoxyradikale sind ihrerseits starke Wasserstoffakzeptoren, so dass die Bildung von Alkoholen auf diesem Wege zu berücksichtigen ist (Schema 36). Allerdings besitzen sekundäre und – noch stärker – tertiäre Alkoxyradikale die ausgeprägte Tendenz zur β -Spaltung. Hierbei entstehen unter Abspaltung eines Alkylradikals Aldehyde bzw. Ketone. Dennoch wird diese Reaktion auch bei der dafür prädestinierten Oxidation von Cumol **36** zur Entstehung von Acetophenon **34** nur zu einem geringen

Ausmaß beobachtet.¹²⁷ Stattdessen entsteht der Alkohol **36** in ungewöhnlich hoher Selektivität (Schema 35).



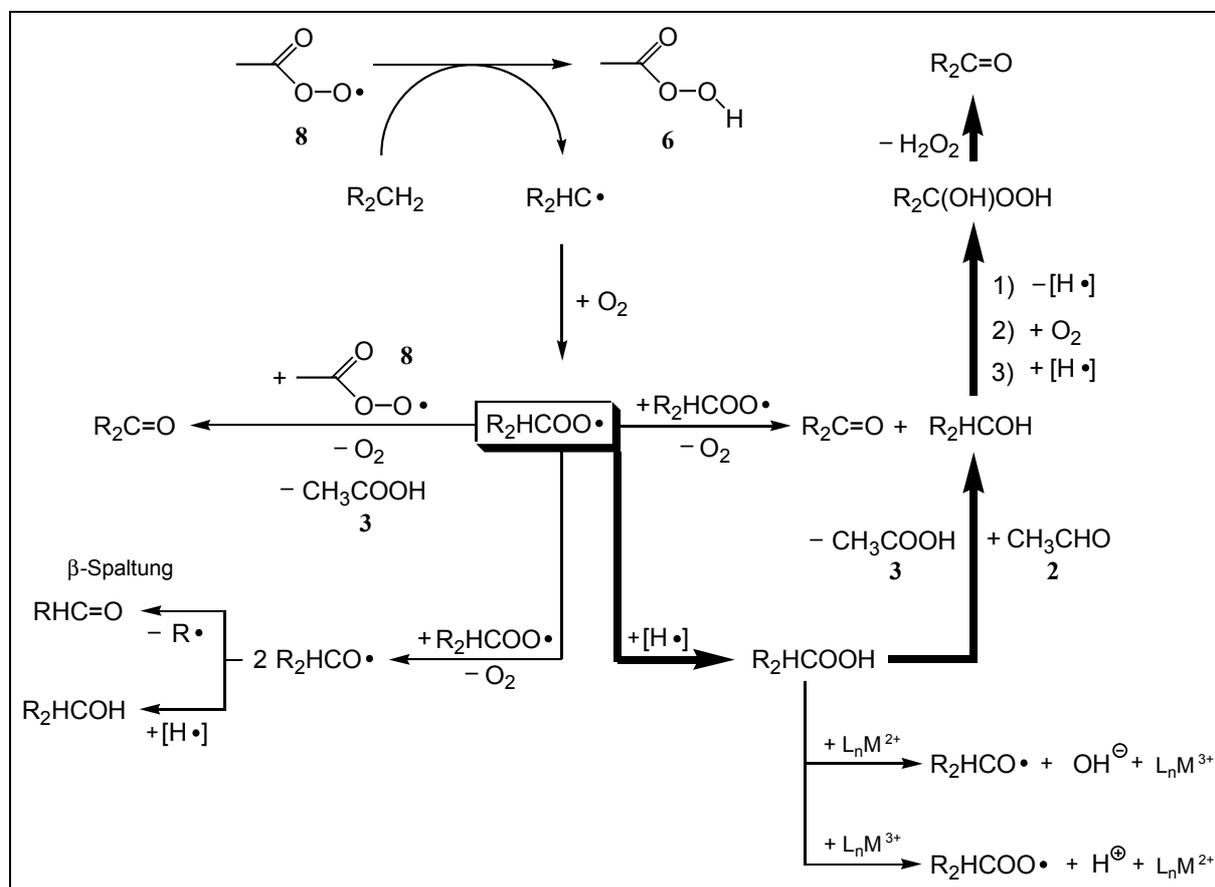
Schema 35. Auf Grundlage der erhaltenen Selektivitäten postulierte Reaktionsweisen in der Umsetzung von Cumol **36**

Eine gute Vergleichsmöglichkeit bietet eine Studie von *Ishii* und Mitarbeitern bei Verwendung von *N*-Hydroxyphthalimid unter Erzeugung des mit dem Peroxoacetyl-Radikal **13** ähnlich reaktiven PINO-Radikals (siehe Tabelle 7, Eintrag 11). Dort wurde ein in etwa gegenteiliges Verhältnis von **34** zu **37** gefunden.¹⁰⁹ Aus dieser Beobachtung erwächst der starke Verdacht, dass unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen die Peroxoradikale **46** zu einem Großteil in das Hydroperoxid **47** übergehen. Eine Reaktion, die generell durch den vorhandenen Acetaldehyd **2** deutlich forciert wird, da dieser ein besonders guter H-Atom-Donator ist. Das entstandene Hydroperoxid **47** würde dann zum überwiegenden Teil durch den anwesenden Aldehyd **2** zum entsprechenden Alkohol **37** reduziert werden.

Diese am Beispiel des Cumols **36** beschriebene Reaktionskaskade ist erstmalig mit allen im Rahmen dieser Studie beobachteten on-/ol-Selektivitäten vereinbar, weshalb ihr an dieser Stelle ein dominierender Charakter zugesprochen wird. In dieser Sequenz kommt dem als Coreduktans gewählten Aldehyd eine Schlüsselfunktion zu, die über die Wirkung als „O₂-Aktivator“ deutlich hinausreicht. Der Acetaldehyd **2** beeinflusst das Autoxidations-System gravierend, da er folgende drei Funktionen ausübt:

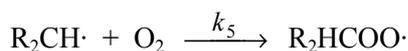
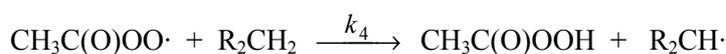
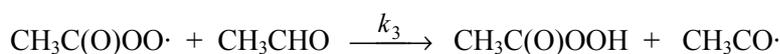
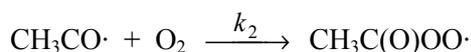
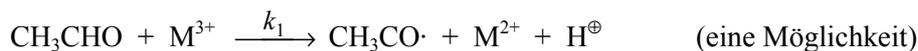
- Sauerstoff-Aktivator durch Bildung von Peroxoacylradikalen,
- Reduktionsmittel für Hydroperoxide und
- H-Atom-Donator für Peroxo- und Alkoxyradikale.

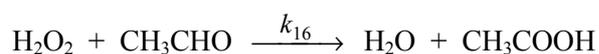
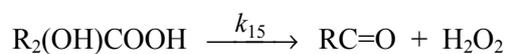
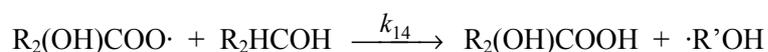
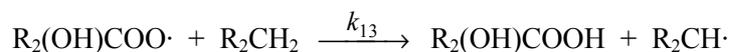
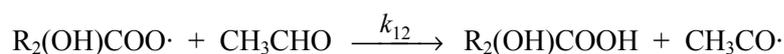
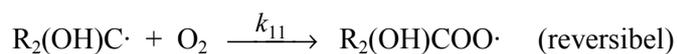
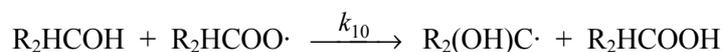
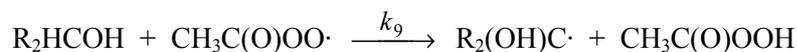
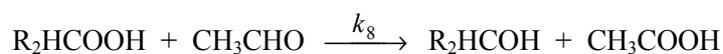
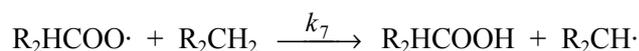
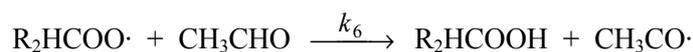
Metall-katalysierte Hydroperoxid-Zersetzungen nach dem *Haber-Weiss-Mechanismus* beeinflussen das Reaktionsgeschehen wenig bis gar nicht, da die daraus resultierende Alkoxyradikalchemie – wie oben beschrieben – kaum beobachtet wird. Nachstehendes Schema 36 fasst die einzeln besprochenen Reaktionswege unter Kennzeichnung des postulierten dominierenden Mechanismus zusammen.



Schema 36. Übersicht in Frage kommender Reaktionssequenzen bei der Oxidation von Alkanen und Alkylaromaten unter Kennzeichnung der in dieser Studie vermutlich dominierenden (Fettdruck).

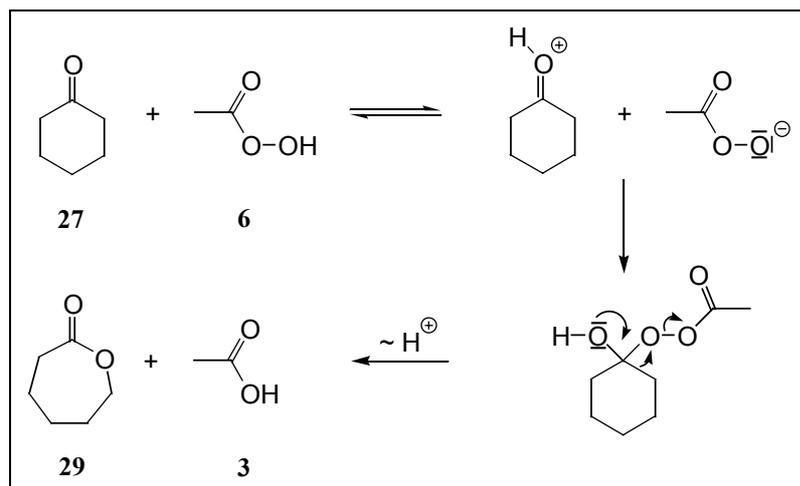
Ohne an dieser Stelle auf die Bildung von Nebenprodukten einzugehen und unter alleiniger Berücksichtigung der in dieser Studie für dominierend gehaltenen Reaktionssequenz, sind für die Generierung eines Ketons $R_2C=O$ aus einem sekundären C-Atom R_2CH_2 mit Hilfe von Aldehyd/ O_2 -Mischungen bereits die folgenden 17 (Elementar)-Reaktionen zu berücksichtigen. Hierdurch wird unmittelbar die Komplexität des Reaktionsgeschehens deutlich:





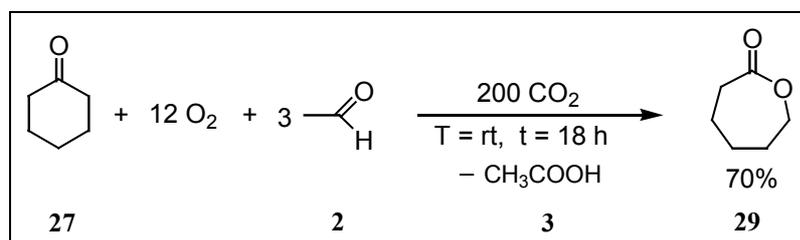
3.12 Folgereaktionen durch *Baeyer-Villiger-Oxidationen*

Bei der Oxidation von Cyclohexan **26** wird unter Reaktionsbedingungen der vorliegenden Studie als Nebenprodukt auch ϵ -Caprolacton **29** mit 18%iger Selektivität erhalten. Dieses Lacton entsteht durch *Baeyer-Villiger-Oxidation* aus dem gebildeten Cyclohexanon **27**. Der allgemein akzeptierte Reaktionsmechanismus ist in Schema 37 gezeigt. Neben den durch die IR-online-Spektroskopie erhaltenen Ergebnissen (vgl. Abbildung 19), ist dies ein deutlicher Hinweis für die Anreicherung von Peressigsäure **6** im Reaktionsgemisch. Anwesende Alkylhydroperoxide oder Wasserstoffperoxid sind bei diesem Substrat und unter den sauren Reaktionsbedingungen keinesfalls in der Lage, diese Transformation durchzuführen.



Schema 37. Mechanismus der *Baeyer-Villiger-Oxidation* des Cyclohexanons **27** zum ϵ -Caprolacton **29**

Die gefundene Selektivität der *Baeyer-Villiger-Oxidation* ist für eine Konsektivreaktion unter radikalischer Initiierung durchaus bemerkenswert. Eine direkte Synthese von **29** aus **27** in hohen Ausbeuten sollte demzufolge unter adaptierten Reaktionsbedingungen möglich sein. Diese Transformation konnte in der Tat in einer Zusammenarbeit unseres Arbeitskreises mit dem Arbeitskreis *Bolm* (RWTH Aachen) in einer parallelen Studie erfolgreich durchgeführt werden (Schema 38).¹²⁸



Schema 38. Reaktionsbedingungen und erhaltene Ausbeute der in Literaturstelle 128 angegebenen Studie

Die in der *Baeyer-Villiger*-Studie gefundenen optimierten Reaktionsbedingungen sind mit den hier gemachten mechanistischen Erklärungen konsistent:

- Die Durchführung der Reaktion bei niedrigen Temperaturen (hier Raumtemperatur) erhöht die Autoxidationsselektivität bzgl. des Aldehyds **2**, da der radikalische Angriff am Cyclohexanon-Gerüst **27** in diesem Temperaturregime stark eingeschränkt ist (vgl. Schema 24). Aufgrund der vergleichsweise geringen freien Aktivierungsenergie für einen ionischen Angriff der Peressigsäure **6** auf das Keton **27** erhält man aber hohe Umsätze zum Lacton **29**.
- Die Einstellung von vergleichsweise stark verdünnten Bedingungen (1 Molekül Substrat auf 200 Moleküle CO₂) führt in diesem Temperaturbereich zur Ausbildung einer flüssigen CO₂-Phase, die ein gutes Lösungsvermögen für die Edukte **27** und **2** aufweist. Entgegen der vorliegenden Studie wird hierdurch die Konzentration des Aldehyds **2** in dieser Reaktivphase nicht signifikant verringert, wodurch dieser verstärkt gegenüber Verbindung **27** autoxidiert wird.

- Die unmittelbare Aldehydzugabe zum Zeitpunkt $t = 0$ wirkt sich in analoger Weise positiv auf die Selektivität des Produkts **29** aus. Steigerungsfähig wäre letztere durch die langsame Zugabe von **27** in das reagierende Gemisch.

Bei der Oxidation des Cyclooctans **1** und des Cyclododecans **30** kann kein Produkt einer *Baeyer-Villiger-Umlagerung* nachgewiesen werden. Diese Beobachtung steht im Einklang mit Literaturdaten, da bekannt ist, dass unter anderem die relativ hohen Ringspannungen (*Pitzer-Spannung*) dieser mittelgroßen Zyklen die Bildung von Oligomeren oder Dicarbonsäuren aus den Ketonen gegenüber der Umlagerung unter Ringerweiterung begünstigen. Zum ungefähren Vergleich werden die Ringspannungen der zugrunde liegenden Cycloalkane als Funktion der C-Zahl in Abbildung 28 dargestellt.¹²⁹ Jenseits des Cyclohexanons **27** liefern erst wieder cyclische Ketone der Ringgrößen C_{15} und C_{16} in glatter Reaktion Lactone.¹³⁰

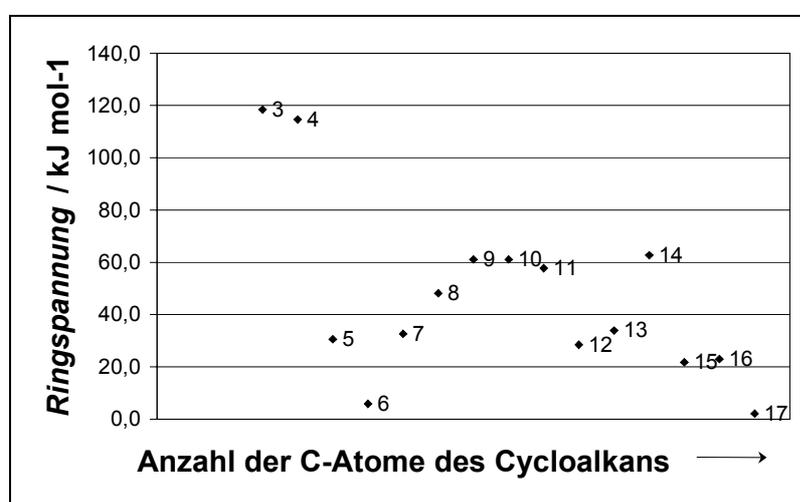


Abbildung 28. Ringspannung von Cycloalkanen als Funktion der Ringglieder-Zahl¹²⁹

Das in der Umsetzung von den Verbindungen **33** und **36** erhaltene Acetophenon **34** zeigt ebenfalls kein *Baeyer-Villiger-Oxidationsprodukt* in signifikanten Mengen. Aus der Literatur ist bekannt, dass Essigsäure nicht stark genug ist, die Umlagerung im Falle von **34** zu katalysieren. Hierzu bedarf es der Säurestärke von beispielsweise Trifluoressigsäure.¹³¹

3.13 Untersuchungen zum Einfluss der Edelstahlwände des Reaktors

3.13.1 Hinweise für eine initiiierende Wirkung

Es wurde bereits mehrfach in dieser Studie postuliert, dass die Oxidation unter den gewählten Reaktionsbedingungen durch die Edelstahlwände des Reaktors initiiert wird. Den ersten signifikanten Hinweis hierzu konnte *Frank Loeker* erbringen. Er zeigte, dass die Epoxidierung unter *Mukaiyama*-Bedingungen in Toluol als LM im Autoklaven ohne weitere Zusätze durchgeführt werden kann, wohingegen im Glaskolben unter Normaldruck nur bei Zusatz von Edelstahl- oder Eisenspänen vergleichbare Ausbeuten erzielt wurden.⁷³ Mit Hilfe der Hochdruck-ATR-FTIR-online-Spektroskopie kann hierfür in dieser Studie der Nachweis direkt unter Reaktionsbedingungen erbracht werden. Die groben Prinzipien dieser effizienten und vielseitigen Messmethodik werden nachstehend kurz skizziert.

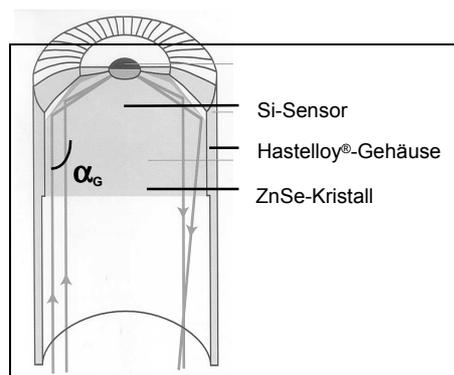


Abbildung 29. Schnittzeichnung durch den ATR-Probenkopf

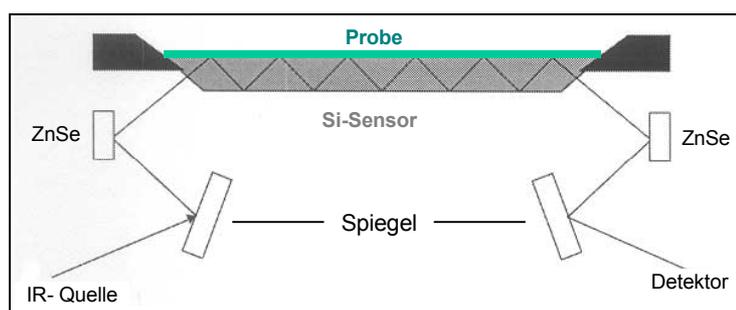


Abbildung 30. Schema des Strahlengangs eines IR-ATR-Spektrometers

ATR steht für Attenuated Total Reflection. Es findet also eine IR-Absorption aufgrund abgeschwächter Totalreflektion statt. Diese wird bei dem verwendeten Modell in einem Si-Sensor durchgeführt, gegen den von der Innenseite ein ZnSe-Kristall drückt. Der eingehende IR-Strahl durchdringt zunächst den ZnSe-Kristall, wird dann an der Oberfläche, die der Krümmung des Glanzwinkels entspricht, gebrochen und so auf den Si-Waver in definiertem Einfallswinkel geleitet, der die Totalreflektion in diesem Medium ermöglicht. Besteht nun zwischen Probenmatrix und Si-Sensor ein unmittelbarer Kontakt, so wird ein Teil der ansonsten totalreflektierten IR-Strahlung absorbiert und daher geschwächt. Die aktuell gemessene Absorption wird dann um die vorher durchzuführende Backgroundmessung korrigiert. Diese Analysenmethode ist insbesondere für die spektroskopische Untersuchung von Festkörpern in fest-flüssigen oder fest-gasförmigen Phasensystemen entwickelt worden und ist eine der wenigen Techniken, die eine Oberflächencharakterisierung unter Reaktionsbedingungen erlaubt.¹³² Ferner ist sie für die Charakterisierung mehrphasiger Systeme geeignet.¹³³ Die Verwendung dieser Technologie im Hochdruckbereich ist noch relativ jung. Der hier eingesetzte

Sensor wurde 1997 in Zusammenarbeit mit *Mettler Toledo* entwickelt und erlaubt Drücke bis maximal 200 bar und Temperaturen bis zu 200 °C. Eine Abbildung ist unter Abschnitt 5.3 zu finden.

Die Identifizierung der initiiierenden Wirkung der Edelstahl-Reaktorwände erfolgte durch Messung der Reaktionsprofile. Hierzu wurden die Induktionsperioden eines nicht-modifizierten Reaktors mit denen des gleichen Reaktors verglichen, die aber unter Einbringung eines Glaseinsatzes aufgenommen wurden. Durch diesen Glaseinsatz wurde ein Großteil der im Reaktor zur Verfügung gestellten Edelstahlkontaktfläche reduziert. Die Vergleichsexperimente wurden ansonsten unter identischen Bedingungen durchgeführt, d.h. unter Wahl gleicher Reaktionstemperaturen, gleicher Reaktand-Konzentrationen und gleicher Rührgeschwindigkeit. Hierbei musste ebenfalls sichergestellt werden, dass zum Zeitpunkt $t = 0$ alle Reaktanden in ihrer vollen Konzentration am Reaktionsort verfügbar waren. Die ansonsten verwendete Methodik der langsamen Aldehydzugabe zur Verringerung der Stationärkonzentration wurde hier verworfen, um den Einfluss unterschiedlicher Diffusionsraten zu eliminieren. Daher wurde nach Zugabe von Cyclooctan, CO_2 und dem Aufheizprozess bereits der IR-Background aufgenommen. Nach Starten der IR-online-Detektion wurde der eingewogene Aldehyd per Diffusion aus einer Dosiereinheit zugegeben. Durch diese Reihenfolge vermied man spätere – umsatzbedingte – negative Absorbanzen im relevanten Carbonyl-Schwingungsbereich, die von der Software nicht verarbeitet werden können. Mit Hilfe der online-IR-Detektion wurde so lange abgewartet, bis sich der gesamte Aldehyd im Reaktorraum befindet, was an der Plateaubildung der zeitaufgelösten aldehydischen Carbonyl-Schwingungsbande ersichtlich war (Abbildung 31). Anschließend erfolgte innerhalb von 30 s die Zugabe von 2.1 Äquivalenten molekularen Sauerstoffs, was den Zeitpunkt $t = 0$ markierte.

Durch die Methodik der spontanen Sauerstoffzugabe in den ansonsten voll beladenen Reaktor konnte unter Standardbedingungen eine Wärmetönung von mehreren Grad Celsius festgestellt werden. Daher wurde bei allen Experimenten, die auf die Aufnahme von miteinander vergleichbaren Reaktionsprofilen zielten, die Konzentration um den Faktor 4 verringert und die Standard-Reaktionstemperatur auf 42 °C erniedrigt. Unter diesen Bedingungen verliefen die Reaktionen durchweg isotherm (Auflösung 1 °C). Im Abstand von jeweils 2 Minuten erfolgte die Aufnahme eines IR-Spektrums des heterogenen Reaktionsgemischs. Der von oben in den Reaktor ragende Probenkopf der ATR-IR-Messsonde wurde durch den schnellen Rührprozess (1400 U/min) kontinuierlich mit Flüssigkeit benetzt.

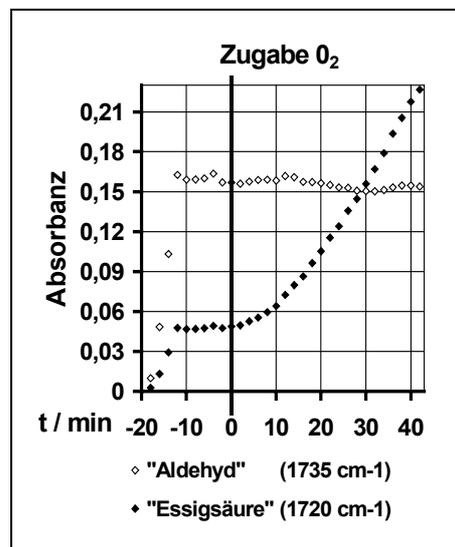


Abbildung 31. Kontrolle der vollständigen Aldehydzugabe mittels Diffusion aus der Dosiereinheit; Reaktionsprofil-Erfassung bei 1720 cm^{-1} ab dem Zeitpunkt $t = 0$ (O_2 -Zugabe)

Das aus 128 Scans erhaltene, gemittelte IR-Spektrum charakterisiert auf verlässliche Weise die Zusammensetzung der flüssigen Phase(n), auch wenn sich mit voranschreitender Reaktionszeit eine zweite, mit der Cyclooctan-reichen Phase nicht mischbare, Essigsäure-reiche Phase bildet. Die Zusammensetzung der Gasphase wird bei diesem Setup, aufgrund der wesentlich kleineren optischen Dichte, bei der Messung praktisch nicht erfasst.

Wie aus den Abbildungen 32 und 33 ersichtlich ist, werden die Spektren im Anfangsstadium durch die Carbonylschwingung des Aldehyds **2** ($\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1735 \text{ cm}^{-1}$) dominiert, der zu Beginn in seiner vollen Ausgangskonzentration vorliegt. Nach Zugabe des molekularen Sauerstoffs wird dieser zu Peressigsäure **6** ($\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1765 \text{ cm}^{-1}$) und Essigsäure **3** ($\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1720 \text{ cm}^{-1}$) umgewandelt. Synchron hierzu beginnt die Oxidation des Cyclooctans **1**. Die Absorptions-Intensität bei 1735 cm^{-1} (Absorptions-Maximum des Acetaldehyds) bleibt zunächst konstant (Abbildung 31). Hierfür ist der höhere Absorptions-Koeffizient der Essigsäurebande verantwortlich, der diese schnell anschwellen lässt. Bevor man einen Aldehyd-Verbrauch erkennen kann, wird die Aldehydbande bereits durch die Essigsäurebande überlagert. Beim Experiment unter Verwendung des nicht-modifizierten Reaktors ist die zunehmende Ausbildung einer Schulter im Bereich der Essigsäure-Carbonylschwingung (Abbildung 32) erkennbar. Eine analoge Bande ist nach 30 min Reaktionszeit im Reaktor mit eingebrachtem Glaseinsatz nicht zu erkennen, wohl aber die Bildung der Peressigsäure **6** in geringeren Konzentrationen (Abbildung 33).

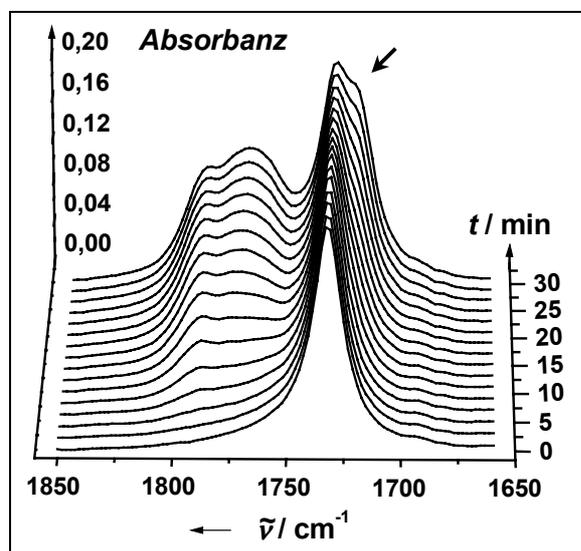


Abbildung 32. Zeitaufgelöstes FT-IR online Spektrum im Carbonylschwingungsbereich des nicht modifizierten Reaktors im Anfangsstadium

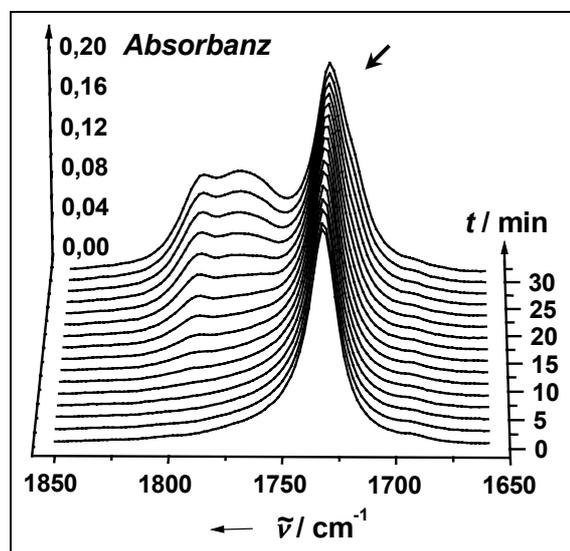


Abbildung 33. Zeitaufgelöstes FT-IR online Spektrum im Carbonylschwingungsbereich des Reaktors im Anfangsstadium unter Einbringung eines Glaseinsatzes

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit werden beide Experimente wiederholt. Für einen anschließenden statistischen Mittelwertvergleich wird jeweils das Reaktionsprofil herangezogen, welches man durch die Auftragung der Absorptionsintensität bei 1720 cm^{-1} als Funktion der Reaktionszeit erhält.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden zuvor die gemessenen Absorbanzen nach folgender Gleichung normiert:

$$\text{Normierte Absorbanz bei } 1720 \text{ cm}^{-1} = \frac{\text{ABS}(t_i) - \text{ABS}(t_0)}{\text{ABS}_{\text{max}} - \text{ABS}(t_0)}$$

Durch diese Normierung wird der Einfluss unterschiedlicher Messempfindlichkeiten der Hardware, die beispielsweise aus einer unterschiedlich optimierten IR-Laser-Justierung resultiert, eliminiert. Abbildung 34 zeigt die Mittelwerte und Standardabweichungen der jeweils gemessenen, normierten Absorbanzen bei 1720 cm^{-1} . Zusätzlich wird die statistische Wahrscheinlichkeit für einen signifikanten Unterschied mit Hilfe des t-Tests berechnet. Dieses geschieht durch Intrapolation der Prüfwerte tabellierter Wahrscheinlichkeit als Funktion berechneter Integrationsgrenzen der t-Verteilung. Bis zu einer Reaktionszeit von 30 min kann so mit 90%iger Wahrscheinlichkeit ein signifikant langsamere Induktionsperiode bei Einbringung des Glaseinsatzes beobachtet werden. Hierdurch wird die initiiierende Wirkung der Edelstahlreaktor-Wände unter Reaktionsbedingungen erfolgreich nachgewiesen.

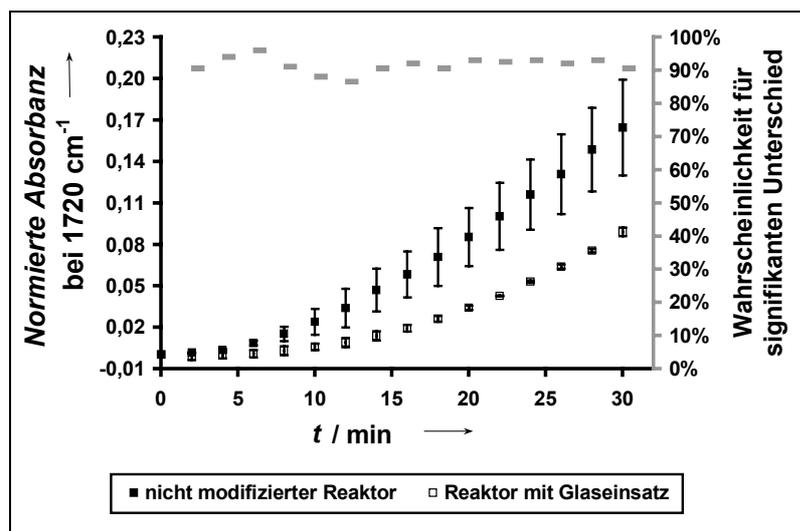


Abbildung 34. Statistischer Vergleich der Induktionsperioden mit und ohne Einbringung eines Glaseinsatzes zur Variation der zugänglichen Edelstahl-Kontaktfläche

In diesem Zusammenhang wurde ebenfalls ein Experiment unter Einbringung zusätzlicher Edelstahlspäne durchgeführt, die analog dem Reaktor aus V4A-Stahl bestanden. Die Induktionsperiode kann hierdurch nicht verkürzt werden (zugehörige Werte liegen innerhalb des Vertrauensbereichs des nicht-modifizierten Reaktors). Allerdings beobachtet man eine drastische Verkürzung der Reaktionszeit, die sowohl aus einem schnelleren Erreichen des Endpunkts (Abbildung 35) als auch aus einer Steigerung der maximalen Umsatzrate resultiert.

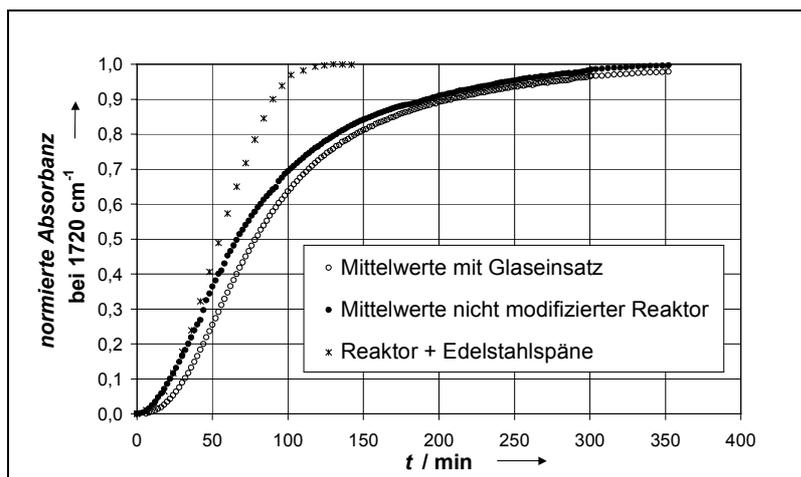


Abbildung 35. Erhaltene Reaktionsprofile unter Variation der für die Reaktion zugänglichen Edelstahlkontaktfläche

Letzteres ist besonders anschaulich in Abbildung 36 gezeigt. Man erkennt, dass unter Verwendung eines Glaseinsatzes die maximal erreichten Umsatzraten nicht niedriger als im nicht modifizierten Reaktor sind. Unter Einbringung zusätzlicher Edelstahlspäne beobachtet man hingegen signifikant höhere maximale Umsatzraten.

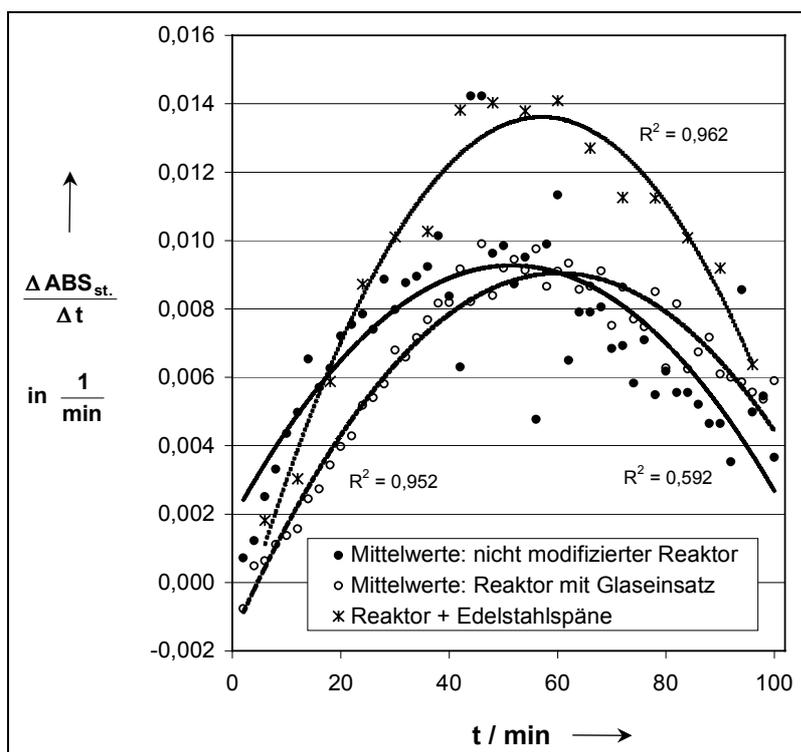


Abbildung 36. Detektierte normierte Umsatzraten unter Variation der Edelstahlkontaktfläche. Die gezeigten Kurven entsprechen einer Anfitung mit Hilfe quadratischer Gleichungen unter Angabe der Korrelationskoeffizienten.

Interessant ist in diesem Zusammenhang natürlich auch die Betrachtung der erhaltenen Umsätze für Cyclooctan **1** unter diesen verschiedenen Bedingungen. Um die relativen Aufarbeitungsverluste,

begründet durch die stark unterschiedlichen Setups, zu kompensieren, müssen hierzu die Umsätze (definiert als oxigeniertes Produkt vs. interner Standard) durch die jeweiligen Wiederfindungsraten der GC-Analysen geteilt werden:

- a) nicht modifizierter Reaktor: korr. Umsatz = $16.4 \pm 0.6\%$ (Wiederfindungsrate = $90.2 \pm 0.5\%$)
- b) Reaktor mit Glaseinsatz: korr. Umsatz = $14.7 \pm 0.2\%$ (Wiederfindungsrate = $82.0 \pm 3.4\%$)
- c) Mit Edelstahlspänen: korr. Umsatz = 16.1% (Wiederfindungsrate = 77.6%).

Aus den so erhaltenen Werten erkennt man, dass sich unterschiedliche Edelstahlgehalte nicht signifikant auf den Umsatz auswirken. Somit wird die Selektivität der Oxidation – Aldehyd vs. Alkan – hierdurch nicht beeinflusst. Insgesamt ist daher festzustellen, dass die Reaktion nicht nur durch den Edelstahl initiiert wird, sondern dass dieser auch Reaktions-beschleunigende Wirkung ausübt. Die Klärung der genauen Wirkungsweise stellt einen interessanten Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen dar.

3.13.2 Hinweise für eine heterogene Initiierung

Nachdem gezeigt werden konnte, dass der Edelstahl die Reaktion initiiert, stellt sich die Frage nach einer homogenen oder heterogenen Initiierung durch den Stahl. Die Möglichkeit einer homogenen Initiierung durch gelöste Metallionen ergab sich aus der atomspektroskopischen Bestimmung des Metallgehaltes eines standardmäßig gewonnenen Rohprodukts. Festgestellt wurde ein Leaching von etwa 100 ppm, was einem Metallaustrag von etwa 1 mg / Versuch entspricht. In diesen Wert eingerechnet ist der Anteil mobiler, sorbierter Ionen, die mit 30 ml einer 15%igen Salzsäurelösung (Suprapur[®]) über eine Einwirkzeit von 5 min ausgespült werden können.

Der Reaktor besteht aus Edelstahl des Typs X 6 CrNiMoTi 17-12-2 (ältere Bezeichnungen: 1.4571, V4A), enthält neben Eisen (ca. 68%) also etwa 0.06% C, 17% Chrom, 12% Nickel, 2% Molybdän und weniger als 1% Titan. Im Einzelnen wurden folgende Metallgehalte in 175 mg eines Rohprodukts bestimmt, welches zuvor 4 h bei 200 °C getrocknet wurde (ursprüngliche Masse 12.0 g): 0.27% Eisen, 0.19% Nickel, 0.10% Molybdän und 0.05% Chrom. Titan wurde nicht nachgewiesen. In erster Näherung lässt sich anhand der Analysenwerte feststellen, dass keins der aufgeführten Metalle besonders bevorzugt ausgewaschen wird und der Austrag insgesamt gering ist.

Zur Aufklärung des Vorhandenseins einer homo- oder heterogenen Initiierung erfolgte die Durchführung folgender Versuchsreihe:

- 1) Im ersten Experiment wurde die Reaktion unter den oben beschriebenen Standardbedingungen zur Reaktionsprofil-Messung durchgeführt (siehe Abbildung 37, 1) „Standardbedingungen“). Daraus resultierte ein mit Abbildung 35, „Mittelwerte nicht-modifizierter Reaktor“ weitgehend identisches Reaktionsprofil. Anschließend wurde der Autoklav entspannt, wobei das Rohprodukt diesmal im Reaktor belassen wurde.

- 2) Es erfolgte die Zugabe einer identischen Menge an Ausgangsstoffen und eine erneute Aufnahme des Reaktionsprofils (Abbildung 37, 2) „erneute Eduktzugabe“). Man erkennt, dass die unter 1) und 2) erhaltenen Profile nahezu deckungsgleich sind. Hieraus lässt sich schließen, dass die Reaktion ziemlich robust in Bezug auf die Zusammensetzung der zur Verfügung stehenden Edelstahloberfläche ist und – was in diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung ist – dass keine signifikante Inhibierung durch gebildete Reaktionsprodukte beobachtbar ist. Nach Filtration und Separierung der Produktphasen wurde die gefärbte, Metallionen-haltige Essigsäure-reiche Phase für das folgende Experiment 3) eingesetzt.

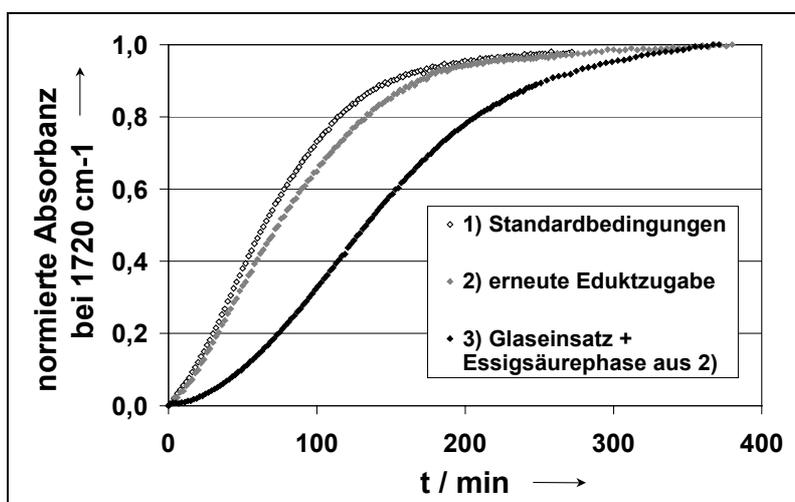


Abbildung 37. Versuchsreihe zur Klärung homo- oder heterogener Initiierung

- 3) Der Reaktor wurde erneut mit dem Glaseinsatz ausgestattet und mit Cyclooctan und CO_2 befüllt. Die Dosiereinheit wurde vollkommen analog zu den anderen Experimenten mit 2.0 Äquivalenten Acetaldehyd befüllt, was einer Menge von 0.80 g entsprach. Zusätzlich wurde in diese 0.20 g (200 μl) der unter 2) erwähnten filtrierten Essigsäurephase eingebracht. Nach IR-Background-Aufnahme wurde dieses Gemisch per Diffusion komplett in den Reaktor eingebracht und am Zeitpunkt $t = 0$ molekularer Sauerstoff (2.1 Äquivalente) aufgepresst. An dem resultierenden Reaktionsprofil erkennt man das in diesem Zusammenhang erstmalige Auftreten einer ausgeprägten Induktionsperiode (Abbildung 37, 3)). Diese spricht gegen eine ausschlaggebende initiiierende Wirkung der vorhandenen, gelösten Metallionen zum Zeitpunkt $t = 0$.

Insgesamt belegt dieser Versuchszyklus eine *heterogene* Initiierung durch die Edelstahloberfläche. In Frage kommt hierbei eine Initiierung durch den metallischen Werkstoff, Adsorbaten oder durch sorbierte Metallionen.

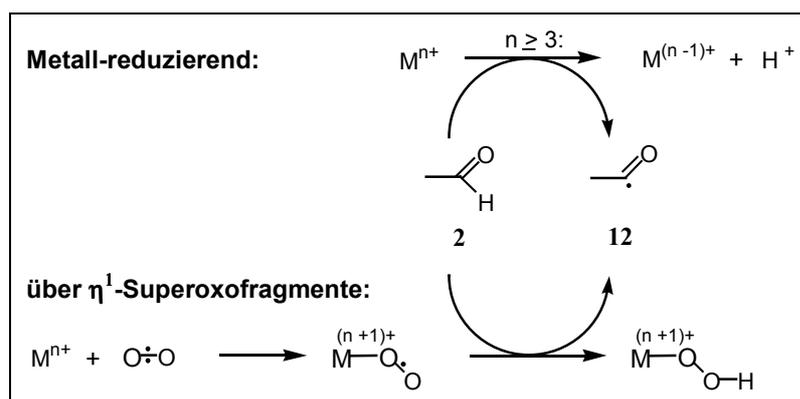
Die wahrscheinlichste Initiator-Wirkung liegt in diesem System in der Generierung von Acylradikalen **12**. Allerdings ist sowohl eine Chemisorption des Aldehyds **2** als auch eine Desorption

freier Acylradikale **12** oder freier Peroxoacylradikale **13** von einer Metalloberfläche oder deren oberer Adsorbatschichten unter dem gewählten Temperaturregime wenig wahrscheinlich. Bei den folgenden mechanistischen Betrachtungen wird deshalb ausschließlich die potentielle Wirkungsweise sorbierter Metallionen berücksichtigt. Hier sind mehrere Möglichkeiten für eine Metall-initiierte Acylradikalbildung denkbar. Neben Cobalt- und Mangankomplexen werden auch die im Edelstahl enthaltenen Elemente Eisen, Chrom und Nickel in diesem Zusammenhang als aktive Zentralmetalle diskutiert.¹³⁴

Um weitere Indizien zu erhalten, wurde diese Oxidation auch in einem Titanreaktor mit einem Volumen von 28 ml durchgeführt. Eine IR-online-Messung war mit diesem Reaktor nicht möglich. Allerdings zeigen die analog erhaltenen Werte (Umsatz = 14.2%, Wiederfindungsrate = 53%), dass die Initiierung nicht sonderlich metallspezifisch sein kann. Aufgrund der starken Leaching-Resistenz des Titans bei Oxidationsreaktionen ergibt sich eine weitere Evidenz dafür, dass die Initiierung ausschließlich heterogen abläuft. Die Titan-typische bemerkenswerte Resistenz konnte auch in der vorliegenden Studie optisch nachvollzogen werden: entgegen den Experimenten, die im Edelstahlreaktor durchgeführt wurden, beobachtet man hier weder eine Verdunkelung der Reaktor-Oberfläche nach Ablauf der Reaktion noch eine Rohproduktverfärbung ins Bronzefarbene oder eine Metallsalz-Abscheidung aus der etherischen Rohproduktlösung nach längerem Stehenlassen.

Die genaue Wirkungsweise der Metalloberflächen konnte in dieser Arbeit nicht geklärt werden. Daher werden nachstehend in kompakter Form drei Reaktionsabläufe vorgeschlagen, von denen keiner mit Hilfe der zur Verfügung stehenden experimentellen Daten ausgeschlossen werden kann:

Unter der Annahme, dass die initiierende Wirkung in der Generierung von Acylradikalen **12** liegt, kann generell zwischen zwei Prozessen unterschieden werden: einer direkten und einer indirekten Erzeugung durch das Metallfragment. Bei der indirekten Acylradikal-Generierung werden bereits im Vorfeld Radikale gebildet, die dann in der Lage sind, ein Wasserstoffatom des Aldehyds zu abstrahieren. Eine für diese Variante in Frage kommende Reaktionskaskade wäre die metallkatalysierte Hydroperoxid-Zersetzungen von Spuren peroxidischer Verunreinigungen nach dem *Haber-Weiss*-Mechanismus (siehe Schema 36, Abschnitt 3.11).



Schema 39. Bildungsmöglichkeiten von Acylradikalen **12** aus Acetaldehyd **2** und Metallfragmenten

Eine direkte Initiierung (Schema 39) kann für hochvalente Metallkomplexe angenommen werden, deren Oxidationspotential ausreicht, den Acylkohlenstoff von +1 nach +2 zu oxidieren. Angelehnt an die oben beschriebenen Versuchsergebnisse ist dieser Mechanismus für an die Reaktorwand sorbierte Eisen(III)-Spezies nicht auszuschließen. Ferner besitzen sorbierte Eisen(II)-Ionen das Potential für eine *end-on*-Koordination von molekularem Sauerstoff. Hierbei wird das Metallfragment oxidiert und ein η^1 -Superoxokomplex generiert. Ein solcher Komplex ist in der Lage, unter Spinerhaltung Wasserstoffatome aus C-H-Bindungen zu abstrahieren und somit freie Acylradikale **12** zu bilden.¹³⁵

3.14 Vergleich der Eignung von CO₂, N₂ und Ar unter Reaktionsbedingungen

Unter den optimierten 2-Phasen-Bedingungen, mit einer Kohlendioxid-Dichte von nur 0.18 g / ml, ist nur von einem geringen Lösungsvermögen der Gasphase auszugehen. Daher ist es durchaus legitim anzunehmen, dass in diesem System das Kohlendioxid keine intrinsischen Lösungsmittel-Eigenschaften besitzt, sondern lediglich als Inertgas fungiert. Andere häufig eingesetzte Inertgase sind Stickstoff und Argon. Deshalb liegt es nahe, die Eignung dieser beiden Inertgase unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen zu testen. Allerdings ergeben sich hier gewisse Unschärfen, denn vergleichbare Reaktionsbedingungen in Bezug auf die Inertgaskomponente kann mit Hilfe verschiedener Reaktionsparameter erreicht werden, z.B. Wahl gleicher a) Konzentrationen (d.h. molares Verhältnis von Inertgas zu Substrat), b) Inertgasdichten, c) Drücke, d) reduzierter Drücke. In dieser Untersuchung werden Vergleichsstudien zu den Punkten a) und b) vorgenommen. Als wichtigste Vergleichskriterien werden die beobachteten Umsätze, Cyclooctanon-Ausbeuten und Reaktionsgeschwindigkeiten untersucht. Um letzteres zu erfüllen, wird die gleiche Methodik gewählt, die auch bei den Experimenten zur Einfluss-Ermittlung des Edelmetalls verwendet wurde (3.13). Auch hier konnten alle im Folgenden präsentierten Reaktionen isotherm durchgeführt werden.

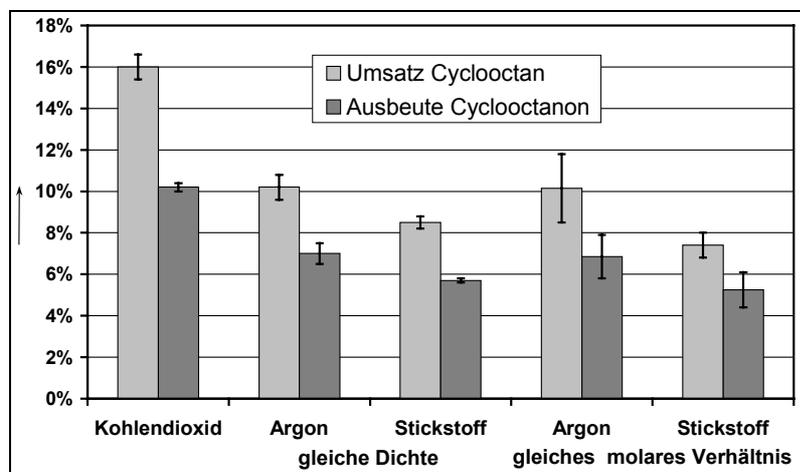


Abbildung 38. Vergleich der erhaltenen Umsätze und Cyclooctanon-Ausbeuten in Kohlendioxid, Argon und Stickstoff unter Wahl gleicher Fluidichten (0.18 g ml^{-1}) oder gleicher molarer Verhältnisse (Fluid : Cyclooctan = 68 : 1)

Abbildung 38 ist zu entnehmen, dass bei Substitution des Kohlendioxids gegen Stickstoff oder Argon – weder bei der Wahl gleicher Fluidichten noch bei der Wahl gleicher molarer Verhältnisse – vergleichbare Cyclooctanon-Umsätze oder Cyclooctanon-Ausbeuten erreicht werden. Entsprechend den beobachteten Umsätzen erhält man aber in allen drei Reaktionsmedien vergleichbare Selektivitäten. Dieses führt zu folgender Abstufung bezüglich der erhaltenen Cyclooctanon-Ausbeuten $\text{CO}_2 > \text{Ar}$ (gleiche Dichte) $\sim \text{Ar}$ (gleiches molares Verhältnis) $> \text{N}_2$ (gleiche Dichte) $> \text{N}_2$ (gleiches molares

Verhältnis). Die Einheitlichkeit der Argon-Experiment-Ergebnisse lässt sich mit der geringen Diskrepanz in der molekularen Masse zum Kohlendioxid (40 vs. 44 g mol⁻¹) erklären.

Über eine ähnliche Entdeckung zum positiven Einfluss des Kohlendioxids als Inertgas in Oxidationsreaktionen mit molekularem Sauerstoff berichtete kürzlich die Gruppe um *Baiker*. In der Propylenoxidation zur Herstellung des Propylenoxids bewirkte die Substitution von Stickstoff gegen Kohlendioxid eine relative Ausbeutesteigerung in vergleichbarer Größenordnung.¹³⁶

Die Etablierung der IR-online-Spektroskopie für diesen Vergleich liefert eine wichtige Erkenntnis in dieser Studie. Mit ihrer Hilfe zeigte sich, dass die Diffusion des Aldehyds **2** in eine Kohlendioxid-Atmosphäre wesentlich schneller verläuft als in eine vergleichbare Argon- oder Stickstoffmatrix: so dauerte der Diffusionsvorgang im Falle des Kohlendioxids durchschnittlich weniger als 20 min, wohingegen bei Verwendung von Argon oder Stickstoff die Dosiereinheit zusätzlich beheizt werden muss (ca. 70 °C), um eine vollständige Diffusion innerhalb von 12 h (über Nacht) zu erreichen. Anhand der erhaltenen IR-online-Spektren kann eine Umwandlung des Aldehyds **2** durch den thermisch forcierten Diffusionsvorgang ausgeschlossen werden.

Demzufolge kann mit ziemlicher Sicherheit davon ausgegangen werden, dass die Wechselwirkungen zwischen Acetaldehyd **2** und Kohlendioxid deutlich stärker sind als die Wechselwirkungen zwischen **2** und Stickstoff oder Argon. Ein weiterer Hinweis hierfür ist durch die signifikante Druckabsenkung von etwa 2% gegeben, die bei der Aldehydzugabe in die Kohlendioxid-Atmosphäre zu verzeichnen ist.

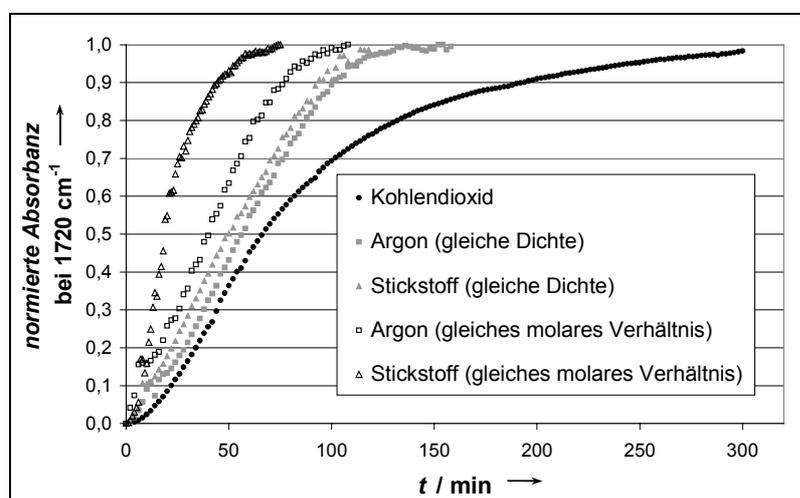


Abbildung 39. Vergleichende Darstellung der Reaktionsprofile in Kohlendioxid, Stickstoff und Argon unter Wahl gleicher Fluidichten (0.18 g / ml) und gleicher molarer Verhältnisse von Inertgas zu Substrat (68 : 1)

Bei Betrachtung der erhaltenen Reaktionsprofile in Abbildung 39 fällt unmittelbar auf, dass unter Wahl gleicher Dichten ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht werden. Untersucht man jedoch den Einfluss des Reaktionsmediums bei gleichen molaren Verhältnissen, so differieren die Werte stark und zeigen eine signifikante Abstufung in folgender Weise: N₂ >> Ar > CO₂. Dies erlaubt die Indizierung der zugrundeliegenden Fluidichte als wichtigste Einflussgröße auf die Reaktionsge-

schwindigkeit. Gleichfalls erkennt man, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeiten zum überwiegenden Teil umgekehrt proportional zum beobachteten Umsatz verhalten. Eine mögliche Erklärung für diese beiden Befunde basiert erneut auf dem Verteilungs-Gleichgewicht der reaktiven Komponenten zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase und lässt sich – wie folgt – formulieren:

Bei abnehmender Fluidichte, wie sie für Argon und insbesondere Stickstoff aus der Einstellung gleicher molarer Verhältnisse resultiert, darf von einer Verringerung der Gasphasenlöslichkeit ausgegangen werden. Dieses bedingt einen Anstieg der Aldehydkonzentration in der (reaktiven) flüssigen Phase und ermöglicht so das schnellere Erreichen des Endpunkts der Reaktion. Durch die gesteigerte Aldehydanreicherung in der flüssigen Phase wird zugleich die Konzentration des Cyclooctans **1** entsprechend verringert, welches dann weniger oxigeniert werden kann.

Zur Überprüfung einer gesteigerten Gasphasenlöslichkeit des Acetaldehyds **2** wurden *Dew-Point*-Messungen dieser Komponente in den reinen Inertgasen unter Wahl gleicher Dichten (0.18 g ml^{-1}) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 40 dargestellt. Man erkennt, dass die Gasphasenlöslichkeiten des Aldehyds **2** in diesen reinen Medien unter Wahl identischer Dichten in etwa vergleichbar sind, wobei in Argon eine leicht schlechtere Löslichkeit festgestellt werden konnte. Diese experimentellen Befunde stehen somit nicht im Einklang mit dem oben formulierten Erklärungsansatz. Es ist jedoch anzumerken, dass der Einfluss der übrigen Reaktanden und insbesondere der Einfluss der zweiten, flüssigen Phase durch die *Dew-Point*-Messungen nicht erfasst werden.

Unterstützt wird die oben angeführte Hypothese der unterschiedlichen Gasphasenlöslichkeiten hingegen durch eine jüngst von *Moldover* und *Buckley* publizierte Studie, in der die Dielektrizitätskonstanten als Funktion des Drucks (die sogenannte dielektrische Polarisierbarkeit) für die hier behandelten Medien zuverlässig bei einer Temperatur von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt worden sind. Diese Messungen belegen, dass bei gleichem Druckniveau die Dielektrizitätskonstante von Kohlendioxid deutlich höher ist die von Stickstoff oder Argon, die hier durchweg kaum unterscheidbare Werte aufweisen.¹³⁷ Wie bereits in der Einleitung dieser Arbeit erläutert (siehe Abschnitt 1.2), lässt sich die Dielektrizitätskonstante in erster Näherung mit dem Lösungsvermögen korrelieren. Obwohl die zitierte Arbeit den hier verwendeten Druckbereich nicht erfasst (65-170 bar), lässt eine Extrapolation dieser Messwerte (10-60bar) einen Zusammenhang zwischen den Dielektrizitätskonstanten der Gasphase und dem hier beobachteten Umsatz an

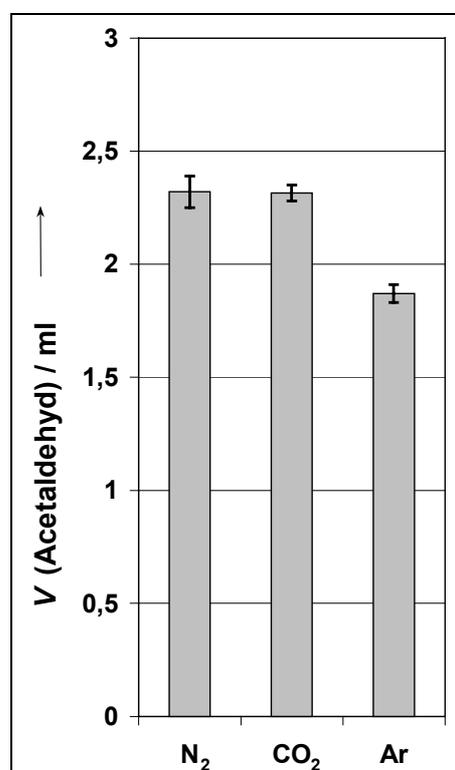


Abbildung 40. *Dew-Point*-Messungen in den verschiedenen Reaktionsmedien zur Bestimmung der Gasphasenlöslichkeit des Acetaldehyds

Cyclooctan **1** realistisch erscheinen. Lediglich der geringere Umsatz im Falle der Verwendung von Stickstoff unter Wahl gleicher Fluidichten (8.8%) passt nicht in dieses Bild: trotz des weit höheren Druckniveaus (~168 bar) wurde in den analogen Argon-Experimenten (~113 bar) ein gesteigerter Umsatz von 9.7% erhalten.

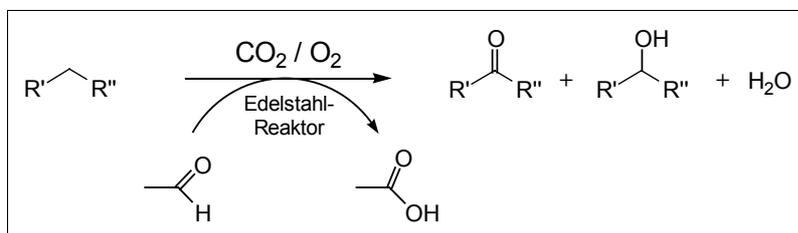
Es fällt ferner auf, dass man nur im Falle von Kohlendioxid als Reaktionsmedium eine deutliche Volumenexpansion der flüssigen Phase beobachtet, die auf die hohe Kohlendioxid-Löslichkeit in der flüssigen Phase zurückzuführen ist. Dieses Phänomen wurde Ende der achtziger Jahre einer Methodik zugeordnet, die seitdem als „CO₂-Expanded Solvents“ klassifiziert wird.¹³⁸ Eine kürzlich publizierte Studie zeigt zudem, dass homogen katalysierte Oxidationsreaktionen von diesem Konzept deutlich profitieren können.¹³⁹ Der hier verwendete Autoklav ermöglicht aufgrund seiner Bauart nicht die Angabe eines exakten Expansionswertes; eine Schätzung geht hier von einem Faktor 1.5 aus. Dieser Effekt führt unter Reaktionsbedingungen zu einer Verringerung der Reaktand-Konzentration am Reaktionsort. Auch auf dieser Basis lassen sich bei Verwendung von Kohlendioxid die durchweg erhaltenen, signifikant längeren Induktionsperioden und die deutlich langsamere Endpunkts-Erreichung diskutieren. Ein kontinuierlicher Einfluss dieses Verdünnungseffekts auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch unwahrscheinlich, da man unter der Wahl gleicher Fluidichten vergleichbare maximale Reaktionsraten beobachtet (Abbildung 39).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die signifikant höheren Ausbeuten in CO₂ aus den vorliegenden experimentellen Daten nicht stringent erklärt werden können. Allerdings konnten für das CO₂ eine ganze Reihe von exklusiv auftretenden Effekten ausgemacht werden, deren Kenntnis für eine einleuchtende Erklärung von großer Bedeutung sein dürfte. Diese Merkmale sind im einzelnen:

- die drastisch erhöhten Wechselwirkungen zwischen CO₂ und dem Acetaldehyd, was vermutlich auf die signifikant höhere Dielektrizitätskonstante des CO₂ im Vergleich mit Ar oder N₂ zurückzuführen ist;¹³⁷
- die deutlich längere Induktionsperiode und Endpunktserreichung der Reaktion in CO₂ trotz der in etwa vergleichbaren maximalen Reaktionsraten unter Wahl gleicher Fluidichten;
- die signifikant stärker ausgeprägte Volumenexpansion der flüssigen Phase unter Einfluss der gasförmigen CO₂-Phase.

4 ZUSAMMENFASSUNG

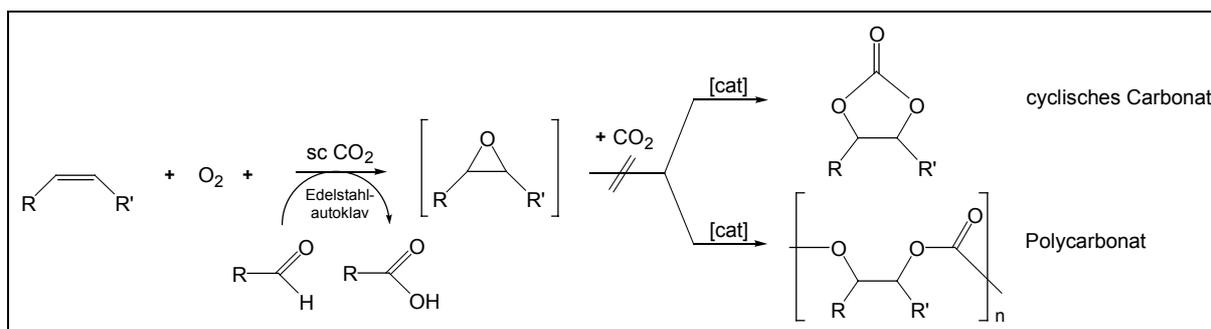
Die Verwendung von komprimiertem Kohlendioxid als Reaktionsmedium für Oxidationsreaktionen mit molekularem Sauerstoff stellt insbesondere aus sicherheitstechnischen Gesichtspunkten eine höchst interessante Alternative zu konventionellen Lösungsmitteln dar. Durch die gewährleistete Verdünnung auch hoher Sauerstoffpartialdrücke und die gute Wärmeleitfähigkeit dieses Mediums wird die Gefahr von thermischen oder Kettenverzweigungs-Explosionen drastisch minimiert. Darüber hinaus kann aufgrund der chemischen Inertheit des CO₂-Moleküls gegenüber Oxidationsreaktionen das Problem der Lösungsmittel-basierenden Bildung von Nebenprodukten bei Flüssigphasen-Oxidationen ausgeschlossen werden. In Kombination mit der kaum vorhandenen Human- und Ökotoxizität sowie der guten Löslichkeit gegenüber einer Vielzahl relevanter organischer Substrate bietet dieses Reaktionsmedium – trotz des erforderlichen Einsatzes von Hochdrucktechnologien – das Potential für neue reaktionstechnische Entwicklungen in der Oxidationschemie. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass komprimiertes Kohlendioxid als Reaktionsmedium hervorragend für die Edelstahl-initiierte Oxidation von Alkanen mit molekularem Sauerstoff und Acetaldehyd als Co-Reduktans geeignet ist (Schema 40).



Schema 40. Edelstahlinitiierte Oxidationen von Alkanen mit molekularem Sauerstoff und Acetaldehyd als Coreduktans

Ist die thermodynamische Stabilität des Kohlendioxids beim Einsatz als Reaktionsmedium noch ein wichtiges Charakteristikum, so leitet sich hieraus die Schwierigkeit ab, die omnipräsente Kohlenstoffquelle CO₂ als Baustein für die organische Synthese zu nutzen. Das gravierende Defizit an effizienten Stoffwandlungen ist auch deshalb eine besonders große Herausforderung an die Synthesechemie, weil in der Natur tagtäglich in eindrucksvoller Weise demonstriert wird, wie Kohlendioxid in riesigen Mengen in organische Materie enormer Diversität überführt wird. Synthetische CO₂-Transformationen sind immer dann von erheblichem Nutzen, wenn hierdurch zumindest eine Energiebilanz-neutrale Substitution der reaktiveren, aber durchweg kostspieligeren und zumeist auch erheblich toxischeren C₁-Bausteine wie Methanol, Formaldehyd, Kohlenmonoxid oder Phosgen gelingt. Letztere Substanz, die ein extremes Gefährdungspotential für Mensch und Umwelt besitzt, findet unter anderem bei der Herstellung von Polycarbonaten einen breiten Einsatz. Daher sind effiziente Syntheserouten, die organische Carbonate auf der Basis von Kohlendioxid erzeugen, von ganz erheblichem Interesse. Als

ein weiterer Aspekt dieser Dissertation wurde die Möglichkeit untersucht, organische Carbonate aus Alkenen, Sauerstoff, Kohlendioxid und Aldehyden als Coreduktantien unter *in situ*-Generierung von Epoxiden zu synthetisieren. Etablierte Polymerisations-Katalysatoren unterschiedlicher Struktur und Wirkungsweise erwiesen sich jedoch nicht mit den Bedingungen der Epoxidierung kompatibel, wobei das gleichzeitige Auftreten einer *Lewis*-Base und eine *Brönsted*-Säure die Hauptschwierigkeit für die Entwicklung eines resistenten Katalysatorsystems darstellt (Schema 41).



Schema 41. Untersuchte Möglichkeit zur metallkatalysierten Synthese von organischen Carbonaten aus Alkenen, Sauerstoff, Kohlendioxid und Aldehyden als Coreduktantien unter *in situ*-Generierung der Epoxid-Vorstufen

Aus methodischer Sicht hat sich die Implementierung der Hochdruck-ATR-FT-IR-online-Spektroskopie auch unter Mehrphasenbedingungen (Gas + zwei miteinander nicht mischbare flüssige Phasen) als ein exzellentes Hilfsmittel zur verlässlichen Aufnahme von hochaufgelösten Reaktionsprofilen mit guter Reproduzierbarkeit erwiesen. Vergleichsuntersuchungen erlaubten so die vielfältige Charakterisierung des Systems in Bezug auf Reaktionszeit, maximale Reaktionsgeschwindigkeit und die An- oder Abwesenheit von Induktionsperioden.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Katalytische Polycarbonatsynthese aus Alkenen, Sauerstoff, Aldehyden und Kohlendioxid

- Die in den Voruntersuchungen zu dieser Studie erhaltenen Hinweise für die Bildung von poly-Dihydroxyindancarboxat aus Inden, Sauerstoff, Pivalinaldehyd, Kohlendioxid und einem mit perfluorierten Ketten versehenen Mn-Salen-Komplex konnten allesamt durch quantitative Reaktionsgemisch-Analysen widerlegt und eindeutig anderen Phänomenen zugeordnet werden. Entscheidende Anhaltspunkte lieferten alkalische Aufschlüsse verschiedenartig gewonnener Rohprodukte, die evtl. entstandenes Polycarbonat des Indens in die entsprechenden Diole überführen sollten. Durch Kenntnis der Indenoxid-, *cis*- und *trans*-Diol-Gehalte vor und nach der Reaktion, deren analytische Bestimmung gegen *n*-Decan als interner Standard erfolgte und deren GC-MS-Zuordnung allesamt durch die Synthese von Referenzmaterialien abgesichert wurde, konnte die Bildung signifikanter Mengen an organischem Polycarbonat ausgeschlossen werden. Durch die gezielte Darstellung des cyclischen Carbonats und deren analytischer Charakterisierung konnte ebenfalls die Bildung dieser

Substanz unter den o.g. Bedingungen durch Chromatogramm-Vergleich ausgeschlossen werden. Weitere Evidenzen, die gegen die Bildung von Polycarbonat sprechen, ergeben sich aus Löslichkeitseigenschaften, die untypisch für aliphatische Polycarbonate sind, sowie aus durchgeführten GC-MS- und IR-online-Messungen, welche die schnelle und wenig selektive Weiteroxidation des Indenoxids unter den Reaktionsbedingungen belegen.

2. Die Mn-salen-katalysierte Oxidation von Styrol mit Hilfe von Pivalaldehyd/O₂-Mischungen lieferte in ca. 60%iger Ausbeute ein Gemisch aus Benzoesäure und Acetaldehyd (~5 : 1). Dieses Ergebnis stellt einen lohnenswert erscheinenden Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen dar.
3. An einer Literatur bekannten Modellreaktion, der Metall katalysierten Copolymerisation von Cyclohexenoxid und Kohlendioxid unter Einsatz des in scCO₂ löslichen *Beckman*-Katalysators, konnte gezeigt werden, dass die Transformation durch die Koppelprodukte der eingesetzten Coreduktantien inhibiert wird. Selbst die Zugabe von nur 0.1 Äquivalenten der Pivalinsäure führte zu einer vollständigen Reaktionshemmung. Die Anwesenheit von Sauerstoff wirkt sich zwar nicht nachteilig auf die Polymerausbeute aus, erhöht aber drastisch die Selektivität gegenüber dem unerwünschten Polyether (~3% ohne O₂ vs. 60% mit O₂).
4. Die Strategie, Cyclohexen in einer 2-Stufen-Reaktion zunächst in das Epoxid unter Absorption der Pivalinsäure an wasserfreiem Natriumcarbonat zu überführen und dieses anschließend in CO₂-Atmosphäre mit Cr-salen-Katalysator zu versetzen, lieferte nach GPC-Analysenergebnissen keine detektierbaren Mengen an polymeren Bestandteilen.

Oxidation von Alkanen und Alkylaromaten mit molekularem Sauerstoff und Acetaldehyd

5. Kohlendioxid hat sich als ein sicheres *und* effizientes Reaktionsmedium für die selektive Oxidation von C-6- bis C-12-Cycloalkanen und benzyliche Oxidation von Alkylaromaten mit O₂ / Acetaldehyd – Mischungen herausgestellt. Besondere Vorteile des untersuchten Systems liegen in der einfachen Durchführung, in der Tatsache, dass kein Katalysator benötigt wird, sowie in dem vollständigen Verzicht auf zusätzliche Lösungsmittel. Sowohl die verwendeten hohen Reaktandkonzentrationen (N (Alkan) : N (CO₂) = 1 : 16) als auch die milden Druckbereiche (<100 bar) stehen im Einklang mit wichtigen Forderungen der CO₂-Technologie. Durch die komprimierte CO₂-Atmosphäre wird ferner eine signifikante Schmelzpunkt-Erniedrigung fester Edukte erzielt, die den Bereich der günstig verlaufenden Flüssigphasenreaktion erweitert, was an der Umsetzung von Cyclododecan beispielhaft demonstriert wurde.
6. Unter Einsatz statistischer Versuchsplanung (hier 3D-Simplex-Optimierung) und konventionellen Optimierungs-Strategien konnte mit 2 Äquivalenten Acetaldehyd als

Coreduktans eine Cyclooctanon-Ausbeute von 20% erzielt werden. Dies stellt – gemessen an den eingesetzten Chemikalien – ein sehr beachtenswertes Ergebnis dar. Die erzielten Selektivitäten liegen zwischen 60-70% und damit im gleichen Bereich wie die sehr effektiven Cobalt katalysierten NHPI-Systeme (Ausbeute 46%).

7. Bei der untersuchten Oxidation handelt es sich um einen gekoppelten Prozess oder – plakativer ausgedrückt – um einen „Oxidations-Wettkampf“ zwischen dem Alkan und dem Acetaldehyd. Der Acetaldehyd wurde bei allen durchgeführten Experimenten praktisch quantitativ umgesetzt. Ein maximaler Alkan-Umsatz wird durch folgende Reaktionsbedingungen erreicht:
 - a) Einstellung von Gas-Flüssig-Mehrphasenbedingungen unter Wahl geringer CO_2 -Dichten (Explosionsgrenzen beachten!),
 - b) Wahl höherer Reaktionstemperaturen,
 - c) Einstellung niedriger stationärer Aldehydkonzentrationen.
8. Die beobachteten Produktselektivitäten und Reaktivitäten machen das parallele Auftreten verschiedener Literatur-bekannter Oxidationsmechanismen wahrscheinlich. Die Reaktivität der Alkane zeigt hierbei das typische Verhalten für radikalische C-H-Aktivierung: $C_{\text{tert-H}} > C_{\text{sek-H}} > C_{\text{prim-H}}$. Für die Oxidation sekundärer Kohlenstoffatome findet man eine hohe Keton- / Alkohol-Selektivität, wobei zu einem hohen Grad alkoholische Intermediate in der Ketonbildung durchlaufen werden. Diese entstehen vorwiegend aus den entsprechenden Hydroperoxiden, die durch den anwesenden Aldehyd reduziert werden. Die Transformation von Cumol zeigt demzufolge ungewöhnlich wenig β -Spaltungsprodukt(e), sondern führt in hohen Selektivitäten zu dem entsprechenden Alkohol.
9. Die Reaktion wird durch die Edelstahlwände des Autoklaven initiiert. Hierbei handelt es sich um eine heterogene Initiierung, welche in sehr hohem Maße reproduzierbar abläuft und nicht von bereits gebildeten Produkten inhibiert wird. Experimente in einem Titanautoklaven lassen aufgrund eines vergleichbaren Cyclooctan-Umsatzes vermuten, dass die Initiierung nicht metallspezifisch ist.
10. Sowohl unter Wahl gleicher Dichten als auch unter Wahl gleicher molarer Verhältnisse wurden in komprimiertem Kohlendioxid signifikant höhere Ausbeuten an Cyclooctanon erhalten als in Stickstoff oder Argon. Bei der Wahl gleicher Fluidichten oder gleicher molarer Verhältnisse werden in CO_2 signifikant längere Induktionsperioden und Reaktionszeiten als in Stickstoff oder Argon detektiert; letztere verhalten sich in erster Näherung umgekehrt proportional zur beobachteten Cyclooctan-Ausbeute. Durch Messungen von Diffusionsgeschwindigkeiten sind hierbei durchweg deutlich stärkere Wechselwir-

kungen zwischen Kohlendioxid und Acetaldehyd als zwischen Stickstoff oder Argon und Acetaldehyd zu beobachten.

5 EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 Allgemeines

5.1.1 Sicherheitsmaßnahmen

Die Verwendung komprimierter Gase, besonders von Sauerstoff in Gegenwart brennbarer organischer Substrate, erfordert in besonderer Weise gewissenhaftes Planen und Ausführen der Experimente. Die Brisanz, die sich aus der Verwendung von molekularem Sauerstoff in hohen Partialdrücken ergibt, wird auch in dem nachfolgend kurz skizzierten Beispiel aus dieser Untersuchung deutlich:

Unter Einhaltung der Sauerstoff- und Cyclooctan-Konzentration entsprechend den Betriebspunkten aus Abschnitt 3.7 führte die Zugabe von Acetaldehyd mittels einer erstmalig (!) eingesetzten Spritzenpumpe bei einer Temperatur von 90 °C (!) und einem Druckniveau von (nur!) 100 bar zu einem Durchgehen der Reaktion. Der rasante Temperaturanstieg bewirkte einen kurzzeitigen Druckimpuls, der die IR-Hochdrucksonde beschädigte.

Es darf einzig nur mit für Sauerstoff geeignetem Hochdruck-Equipment (fettfrei, keine Kupfermaterialien etc.) experimentiert werden. Die verwendeten Reaktoren müssen aufgrund der korrosiven Wirkung einiger hier verwendeter Chemikalien (Säuren, Persäuren, freie Radikale) in regelmäßigen Abständen auf Druckfestigkeit überprüft werden. Reaktionen sind stets hinter zusätzlich installierten Schutzschildern durchzuführen.

5.1.2 Allgemeine Arbeitsweisen

Die überwiegende Mehrzahl der eingesetzten und synthetisierten Verbindungen ist unter normaler Luftatmosphäre stabil, was die Dosierung, Reaktion und Aufarbeitung ohne Anwendung inerter Arbeitstechniken ermöglicht. Falls doch erforderlich, werden alle Arbeitsschritte unter Argon als Schutzgas und Anwendung der Schlenk- und Kanülentechnik^{140, 141} oder in einer Glove-Box des Typs M.BRAUN MB 150 B-G durchgeführt. Beim Handling Hydrolyse empfindlicher Substanzen werden die verwendeten Glasgeräte zusätzlich mit Hilfe einer Heißluftpistole, mit der Lufttemperaturen zwischen 500-600 °C erzeugt werden, im Feinvakuum ausgeheizt.

Die Reinigung der verwendeten Glasgeräte erfolgt durch Spülen mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel und anschließender Tauchung in einem Kaliumhydroxid-haltigen Isopropanol-Wasserbad (50:50) über einen Zeitraum von mindestens 24 h. Nach kurzzeitiger Lagerung in einer Salzsäurelösung (pH: 1-2) werden die Glasgeräte mit entmineralisiertem Wasser gespült und

anschließend im Trockenschrank bei 130 °C getrocknet. Skalierte Glasgefäße werden zusätzlich mit Aceton gespült und abweichend bei 60 °C getrocknet.

Die Reinigung der verwendeten Edelstahlreaktoren bzw. des Titanreaktors erfolgt durch die Sequenz: organisches Lösungsmittel → Methanol/konz. Salzsäure (50:50)ⁱ → entmineralisiertes Wasser → Aceton → Durchspülen der Kapillaren und Bohrungen mit Pressluft → 60 minütiges Trocknen im Trockenschrank bei 60 °C → 3-maliger Wechsel von Feinvakuum und Argon-Atmosphäre („sekurieren“) → Abkühlung auf Raumtemperatur unter Ar-Atmosphäre.

5.1.3 Verwendete Chemikalien

5.1.3.1 Lösungsmittel und Gase

Die verwendeten Lösungsmittel werden nach literaturbekannten Methoden getrocknet, unter Argon-Atmosphäre destilliert und aufbewahrt.¹⁴² Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie werden entgast, mit einem geeigneten Trocknungsmittel (Na/K-Legierung oder CaH₂) getrocknet und unter Verwendung einer Glasmembran-haltigen Kondensationsbrücke von diesen kälte-destillativ isoliert.

Folgende Gase der Firma Messer Griesheim werden in den angegebenen Reinheiten direkt aus entsprechenden Druckgasflaschen entnommen und ohne weitere Reinigung eingesetzt:

▪ Argon	4.6
▪ <i>n</i> -Butan	2.5
▪ Ethen	3.0
▪ Kohlendioxid	4.5
▪ Phosgen	2.0
▪ Sauerstoff	4.8
▪ Schwefelhexafluorid	4.6
▪ Stickstoff	4.0

5.1.3.2 Flüssige und feste Reagenzien

Sofern unerwünschte Nebenreaktionen aufgrund hydrolytischer oder oxidativer Prozesse zu befürchten sind, werden die flüssigen Reaktanden vor ihrem Gebrauch entgast, getrocknet und destilliert. Feste Ausgangsstoffe werden sekuriert und ohne Reinigungsschritte direkt eingesetzt. Die Lagerung dieser Chemikalien erfolgt im Argon-Überdruck. Ausgewählte Chemikalien (siehe Tabelle

ⁱ Trotz der Generierung freier Radikale unter Reaktionsbedingungen, die den verwendeten Edelstahl sichtbar angriffen (hauchdünner schwarzer Metallniederschlag an den Wandungen nach Reaktionsende), konnte durch diesen Prozedur reproduzierbar eine blank scheinende Edelstahloberfläche erhalten werden. Allerdings ist durch die Verwendung dieser Mischung mit einem leichtem Metall-Leaching des Reaktormaterials zu rechnen. Daher ist die Einwirkzeit möglichst kurz zu halten.

8) Chemikalien wurden zusätzlich mit Hilfe der präparativen GC gereinigt. Styrol wird nach bekanntem Verfahren vom radikalischen Polymerisationsinhibitor 4-*tert*-Butylcatechol befreit und bei -78 °C gelagert. Tabelle 8 gibt einen Überblick über die in dieser Studie verwendeten Chemikalien und deren Reinheiten. Für die großzügige Überlassung der Metallkomplexe bin ich den aufgeführten Personen zu großem Dank verpflichtet.

Tabelle 8. Verwendete organische Reagenzien, GC-Standards und Metallkomplexe

Name	Reinheit	Bezugs-Quelle
Acetaldehyd	>99.5%	Chemikalienlager
Adamantan	>99%	Chemikalienlager
Ameisensäure	98%	Chemikalienlager
(<i>R,R</i>)-[Cr(Salen-1)]Cl	>95%	D. J. Darensbourg, Texas A&M University
Cumol	>99%	Chemikalienlager
Cyclododecan	>99%	MERCK-Schuchardt
Cyclohexan	>99%	Chemikalienlager
Cyclohexen	>99%	Chemikalienlager
Cyclohexenoxid	98%	Aldrich
Cyclooctan	>99.98%	Chemikalienlager, Präperative GC
Cyclooctanol	>99%	Chemikalienlager
Cyclooctanon	>98%	Merck-Schuchardt
<i>n</i> -Decan (GC-Standard)	>99.995%	Chemikalienlager
Dimethylaminopyridin	>98%	Chemikalienlager
<i>n</i> -Dodecan (GC-Standard)	>99.9%	Chemikalienlager
Essigsäure	>99%	Chemikalienlager
Ethylbenzol	>99%	Chemikalienlager
<i>N</i> -Hexylimidazol	>95%	N. Tanchoux
<i>N</i> -Hydroxyphthalimid	>99%	Merck-Schuchardt
<i>N</i> -Hydroxysuccinimid	>98%	Acros
Inden	>99.8%	Chemikalienlager, Präperative GC
(<i>S,S</i>)-[Mn(Salen)]Cl	>95%	G. Pozzi, Università Milano, Italien
1,2-Dehydronaphthalin	>98%	Chemikalienlager

<i>n</i> -Octan (GC-Standard)	>99.99%	Chemikalienlager
<i>n</i> -Pentadecan	>99.99%	Chemikalienlager
Peressigsäure	40% (in Essigsäure)	Chemikalienlager
Pivalinaldehyd	97%	Aldrich
Pivalinsäure	>98%	Merck-Schuchardt
Pivalinsäuremethylester	>98%	Chemikalienlager
Quinoxaline	99%	Aldrich
Styrol	>99%	gereinigt nach ¹⁴²
<i>n</i> -Tetradecan (GC-Standard)	>99.9%	Chemikalienlager
1,3,5-Trioxan	>99%	Fluka
ZnO Maleinsäure-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridekafluorooctyl-monoester	>95%	D. J. Darensbourg, Texas A&M University

5.2 Analytische Methoden

Die analytischen Untersuchungen wurden, sofern nicht anders angegeben, in den analytischen Abteilungen des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr durchgeführt.

5.2.1 AtomAbsorptions-Spektroskopie / Elementaranalyse

Die Messungen erfolgten im mikroanalytischen Laboratorium *Kolbe*, Mülheim/Ruhr.

5.2.2 Analytische Gaschromatographie

Zur Charakterisierung der Reaktionsprodukte bei der Oxidation der Alkane und Alkene werden folgende Geräte, Säulen, Temperaturprogramme und interne GC-Standards verwendet (Tabelle 9). Sofern nicht anders vermerkt, wird Wasserstoff als Trägergas eingesetzt. Die Zugabe der internen GC-Standards erfolgt durchweg nach Ablauf der Reaktion in das ausreagierte Reaktionsgemisch. Details der Dosierung sind unter 5.5.1.4 zu finden.

Tabelle 9. Messbedingungen der GC-Analysen

Substrat	Geräte	Säulen	Temperaturprogramme ^[a]	GC-Standard
Adamantan	HP 6890 (FID),	30m RTX 1/G	230/60 6/min 320,	<i>n</i> -Pentadecan

	SSQ7000 (MS-EI)		10min ISO 350
<i>n</i> -Butan	HP 6890 (FID), SSQ7000 (MS-EI)	60m RTX 1/G	230/40 6/min 270, 10min ISO 350
Cumol	HP 5890 (FID), SSQ7000 (MS-EI)	30m RTX 5/G	230/60 6/min 300, <i>n</i> -Dodecan 15min ISO 350
Cyclododecan	HP 5890 (FID), SSQ7000 (MS-EI)	30m RTX 5/G	230/60 6/min 300, <i>n</i> -Tetradecan 15min ISO 350
Cyclohexan	HP 6890 (FID), SSQ7000 (MS-EI)	30m RTX 5/G	230/40 5/min 280, <i>n</i> -Octan 10min ISO 350
Cyclohexen	HP 6890 (FID) HP MSD 5973 (MS-EI) ^[b]	30m RTX 5/G 30m HP-5MS	230/40 4/min 320, <i>n</i> -Octan 10min ISO 350
Cyclohexenoxid	HP 6890 (FID) HP MSD 5973 (MS-EI) ^[b]	30m HP-5MS	220/60 6/min 300 10 min ISO 320
Cyclooctan	HP 6890 (FID), SSQ7000 (MS-EI)	30m RTX 1/G	230/60 6/min 320, <i>n</i> -Decan 15min ISO 350
Cyclooctanol	HP 6890 (FID), SSQ7000 (MS-EI)	30m RTX 1/G	230/60 6/min 320, <i>n</i> -Decan 10min ISO 350
Cyclooctanon	HP 6890 (FID), SSQ7000 (MS-EI)	30m RTX 1/G	230/60 6/min 320, <i>n</i> -Decan 15min ISO 350
1,2-Dehydro- naphthalin	HP 6890 (FID) HP MSD 5973 (MS-EI) ^[b]	30m HP-5MS	220/60 6/min 300 <i>n</i> -Decan 10 min ISO 320
Ethylbenzol	HP 6890 (FID), SSQ7000 (MS-EI)	60m RTX 1/G	230/60 6/min 280, <i>n</i> -Decan 15min ISO 350
Inden	HP 6890 (FID), SSQ7000 (MS-EI), HP 6890 (FID) HP MSD 5973 (MS-EI) ^[b]	30m RTX 1/G 30m OV-1701 30m Stabilwax 25m Lipodex E 25m Ivadex 7	230/60 6/min 280, <i>n</i> -Decan 15min ISO 350; 230/50 5/min 255; 180/60 2/min 300; 200/60 1/min 220
Styrol	HP 6890 (FID) HP MSD 5973 (MS-EI) ^[b]	30m HP-5MS	220/60 6/min 300 <i>n</i> -Decan 10 min ISO 320

[a] Injektor-Temperatur/Säulen-Anfangstemperatur in °C; Aufheizrate in °C/min; Säulen-Endtemperatur in °C; isothermer Ausheizvorgang unter Angabe der Dauer in min und der Temperatur in °C; [b] Helium als Trägergas

5.2.3 Präparative Gaschromatographie

Die Reinigung von Inden, Cyclooctan und der verwendeten GC-Standards sowie die Isolierung von 9-Oxabicyclo-(3.3.1)nonan-1-ol erfolgt mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie. Die dafür verwendeten Geräte wurden in Zusammenarbeit der gaschromatographischen Abteilung des MPI mit einer Mülheimer Gerätebaufirma (*Fa. Gerstel*) Anfang der 80 Jahre entwickelt. Sie erlauben die Trennung zwischen einigen Milligramm bis zu mehreren hundert Gramm im zyklischen Dauerbetrieb. Typische Säulenlängen liegen zwischen 4-8 m. In der Regel weisen die gepackten Säulen Querschnitte zwischen 20 und 40 mm auf. Als Trägergas wird routinemäßig Stickstoff mit Flussraten um die 800 ml/min eingesetzt.

5.2.4 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die Durchführung der GPC-Analyse erfolgte bei der *Polymer Standards Service GmbH* in Mainz.

5.2.5 Infrarotspektroskopie

Die IR-analytischen Signale werden wie folgt angegeben:

IR (Matrix: KBr oder ATR): Schwingungsbande / cm^{-1} [Intensität, Zuordnung]

Intensität: s für stark, m für mittel und w für schwach, evtl. Zusatz von br für breite Schwingung; sh \uparrow oder sh \downarrow kennzeichnet das Vorhandensein einer Schulterschwingung bei höherer bzw. niedrigerer Wellenzahl. Erfolgt diese Angabe in runden Klammern, ist keine Zuordnung erfolgt.

Zuordnung: ν für Valenz- und δ bzw. γ für Deformationsschwingungen bzw. Deformationsschwingungen aus der Ebene, τ steht für Torsionsschwingungen; der Index s bzw. as kennzeichnet symmetrische bzw. asymmetrische Valenzschwingungen.

5.2.5.1 Transmissionsmessungen

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgt an einem *Nicolet Magna-IRTM* FT-IR-Spektrometer 750. Alle Proben werden als KBr-Presslinge vermessen.

5.2.5.2 ATR-FT-IR-Spektroskopie (Attenuated Total Reflection)

Die online-IR-Spektren werden mit Hilfe der abgeschwächten Totalreflektion unter vorangehender Backgroundmessung gewonnen. Gerät: *ASI/Mettler-Toledo ReactIR-1000* FT-IR; Hochdrucksonde: Prototyp, Silizium-Waver, spektraler Bereich: 4000-600 cm^{-1} ; Messbedingungen: p = 0-200 bar, T_{max} :

200 °C, $11 \geq \text{pH} \geq 1$ (siehe auch Foto in Abschnitt 5.3); IR-Strahl-Justierung: Spiegelarm K4, Eintrag über Glanzwinkel eines mit dem Si-Waver in Kontakt stehenden ZnSe-Kristalls.

5.2.6 Massenspektrometrie

Ionisierungsmethode:	Geräte:
EI ($E_{\text{ion.}} = 70 \text{ eV}$)	Finnigan MAT 8200
ESI, CI (Wasser)	Finnigan MAT 95
EI, CI (GC/MS-Kopplungen)	siehe unter „analytische Gaschromatographie“

Es werden nur Signale angegeben, bei denen eine Zuordnung vorliegt ist oder deren Angabe zu Vergleichszwecken mit Literaturdaten interessant ist.

Die Angabe der analytischen Signale erfolgt folgendermaßen:

- (Ionisierungsmethode, evtl. verwendete Matrix):
- Angabe des relativen Masse-Ladungs-Verhältnisses
- [auf den Basispeak normierte Intensität des Molpeaks, Angabe des Basispeaks und charakteristischer Fragmentationen; Zuordnung M^z (mit $z = \text{Ladung}$), bei Fragmenten: $M^z - \text{Summenformel des abgespalteten Rests}$].

5.2.7 NMR-Spektroskopie

Verwendete Geräte: *Bruker* DPX 300 und *Bruker* AMX 300, Messfrequenzen: ^1H : 300.1 MHz, ^{13}C : 75.5 MHz. Verwendete Lösungsmittel: CDCl_3 , CD_2Cl_2 , DMSO-d_6 . Die chemische Verschiebung (δ -Skala) bezieht sich auf die korrigierten Lösungsmittelsignale; Messtemperatur: 25 °C. Die Bearbeitung der Spektren erfolgte mit dem Programm XWINNMR der *Fa. Bruker*.

Signale werden wie folgt angegeben:

5.2.7.1 ^1H -NMR-Spektroskopie

- (Messfrequenz f , verwendetes deuteriertes Lösungsmittel)
- chemische Verschiebung δ in ppm
- [Feinstrukturⁱⁱ; Kopplungskonstante $^nJ_{i-j}$ ⁱⁱⁱ; auf die Verbindung normierte Anzahl gefundener Wasserstoffatome; Zuordnung des Signals zum nummerierten Atom der Abbildung]

ⁱⁱ s für Singulett, d für Dublett, t für Triplett, m für Multipllett; br für breites Signal

ⁱⁱⁱ $n = \text{reichweite der Kopplung}$: $n = 1$: direkte Kopplung, $n = 2$: geminale Kopplung, $n = 3$: vicinale Kopplung; $i-j$ bezeichnet die miteinander koppelnden Kerne.

5.2.7.2 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie

- (Messfrequenz f , verwendetes deuteriertes Lösungsmittel)
- chemische Verschiebung δ in ppm
- [Zuordnung des Signals zum nummerierten Atom der Abbildung]

5.3 Beschreibung der Hochdruckreaktoren

Für die Versuche werden drei verschiedene Hochdruckreaktoren eingesetzt. Alle sind aus V4A Edelstahl gefertigt, und lassen maximale Betriebsdrücke bis zu 200 bar und Betriebstemperaturen bis zu 120 °C zu. Ferner verfügen sie über zwei gegenüberliegende Sichtfenster zur optischen Kontrolle der Reaktionsmischung. Die Reaktoren sind allesamt am MPI für Kohlenforschung entwickelt und gebaut worden. Abbildungen und technische Zeichnungen befinden sich im Anhang.

Typ 1: 225 ml - Autoklav. Die Fixierung des Reaktors erfolgt über eine Verschraubung an in die Wand eingelassene Halfenschienen. Das Sichtfenster zur Betrachterseite ist zusätzlich mit einer Sicherheitsscheibe aus Polycarbonat abgeschirmt. Die Temperierung (Auflösung ± 1 °C) erfolgt über in die Reaktorwandung integrierte Heizelemente. Die Messung der Innen- und der Manteltemperatur wird mit Hilfe zweier NiCr/Ni-Thermoelemente durchgeführt, die mit einem programmierbaren, digitalen Mess- und Steuergerät verbunden sind, über das zugleich die Heizelemente angesteuert werden. Um die gewünschten Innentemperaturen zu erreichen müssen die notwendigen Manteltemperaturen empirisch bestimmt werden. Die beobachteten Hysteresen liegen bei einer Reaktionstemperatur von ≤ 55 °C bei < 1 °C. Bei höheren Reaktionstemperaturen sind steuerungsbedingte, zeitliche Schwankungen von ± 1 °C zu erwarten. Mittels des oben beschriebenen Multifunktionsgeräts erfolgt auch die Druckmessung über einen digitalen Druckabnehmer am Autoklavendeckel mit einer Auflösung von ± 1 bar. Standardmäßig verfügt der Reaktor über zwei Nadelventile, von denen eines seitlich auf Bodenhöhe des Reaktionsraums, das andere am Autoklavendeckel montiert ist. Die Durchmischung erfolgt über einen teflonbeschichteten MagnetRührkern, der im Einfluss eines vom Reaktionsraum isolierten, ferromagnetischen Rotators positioniert ist (Magnetkupplung). Letzterer ist in den Boden des Reaktors eingebaut und wird extern durch einen KPG-Rührer angetrieben. NPT-Verschraubungen (Fa. *Swagelok*) am Autoklavendeckel erlauben den flexiblen Anschluss von Kapillaren, Ventilen, Dosiereinheiten etc. Als ausschließlich verwendetes Dichtungsmaterial dient PTFE, teilweise Glasfaser-verstärkt.

Zur Durchführung der **Online-GC/MS-Messungen** wird dieser Reaktor über eine 1/16"-Kapillare, die auf der Reaktorseite bis ca. 3 cm über den Boden reicht, mit einem HP GC 6890-Gaschromatographen verbunden. Als Trennsäule dient eine 30 m HP-5MS. Neben einem FID enthält

dieses Setup auch einen massenselektiven Detektor des Typs HP MSD 5973 – erlaubt also die Aufnahme von Massenspektren der getrennten Analyten. Die Probenaufgabe erfolgt hierbei über ein – in Abbildung 41 schematisch dargestelltes – Ventilsystem, dessen Schaltzeiten programmierbar sind und so die Aufnahme von GC/MS-Spektren zu gewünschten Zeitintervallen ermöglichen.

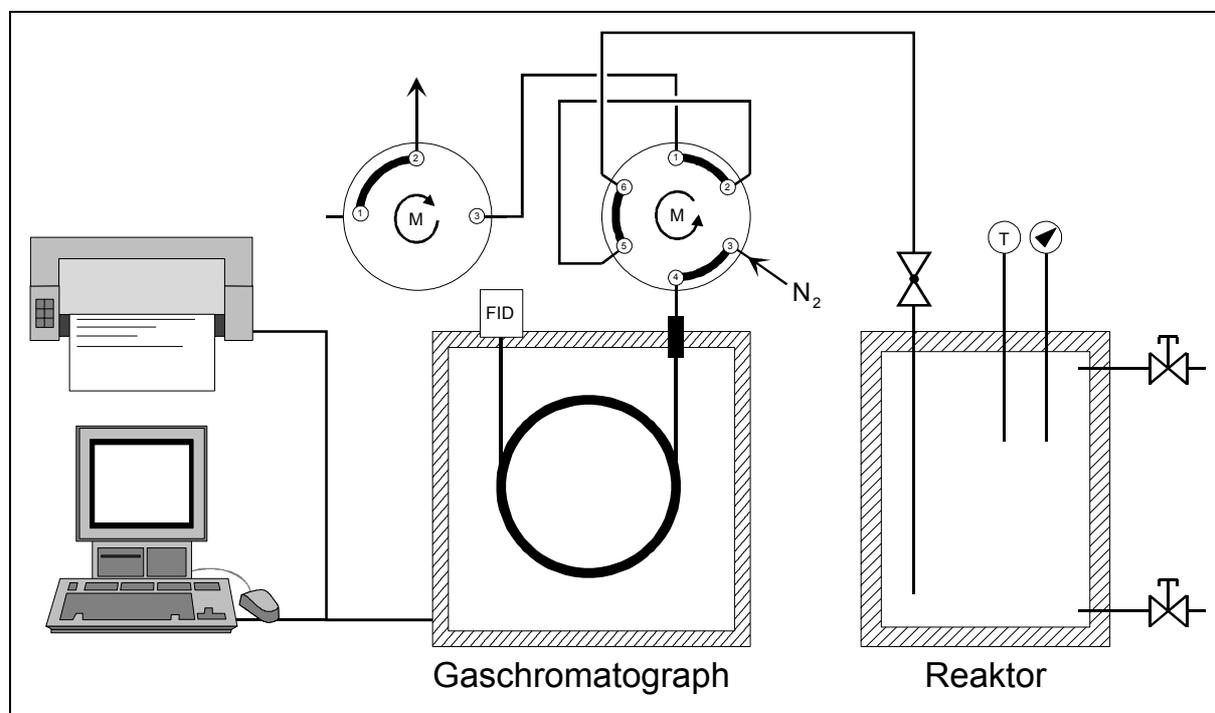


Abbildung 41. Schematische Darstellung für die Messanordnung einer GC-online-Messung

Das 6-Wege-Ventil steuert die Spülung und die Befüllung der Probenschleife sowie die Injektionszeit der Probe in den Gaschromatographen. Dieses Ventil ist in einen beheizbaren Aluminiumblock eingeschlossen, der in der Regel auf 60°C temperiert ist, die einer unerwünschten Separation des Reaktionsgemischs und eine damit einhergehende Verfälschung der Messergebnisse entgegenwirkt. Das 3-Wege-Ventil dient als Abschlussventil, um im geschlossenen Zustand das unkontrollierte Ausströmen des Reaktorinhaltes zu verhindern.

Unmittelbar vor der Messung wird das 3-Wege-Ventil geöffnet, wodurch die Probenschleife zunächst 0,8 s gespült wird. Nun schaltet das 6-Wege-Ventil um, und das eintretende mobile Trägergas transportiert den Inhalt der Probenschleife über eine Dauer von 4,5 s in den Injektorblock des Gaschromatographen. Währenddessen schließt sich das 3-Wege-Ventil. Nach der Injektion schaltet das 6-Wege-Ventil in seine Ausgangsposition zurück. Die Spül- und Dosierzeiten für dieses Setup wurden von *Andreas Wegner* im Rahmen einer Untersuchungsreihe in seiner Dissertation optimiert und hier direkt übernommen.¹⁴³

Typ 2: Hochdruckreaktor analog zum Typ 1, jedoch mit einem Innenvolumen von 205 ml und einer in den Deckel eingefassten IR-ATR-Hochdruck-Sonde, der mit dem *ASI / Mettler-Toledo ReactIR-1000*

FTIR-System über einen Spiegelarm verbunden ist. Einsatzbereiche der Hochdruck-IR-Sonde sind unter Abschnitt 5.2.5.2 zu finden.

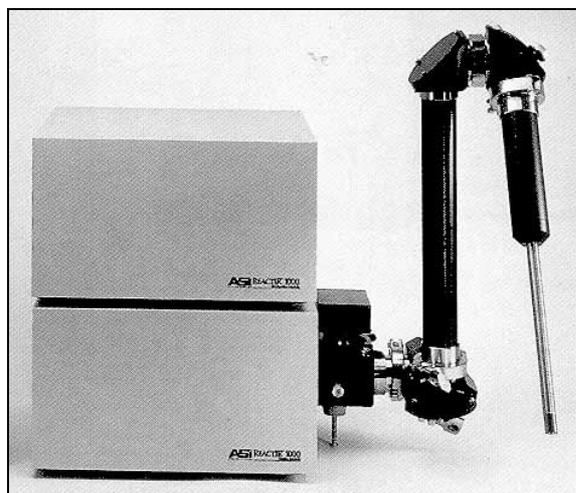


Abbildung 42. ReactIR 1000 mit Spiegelarm und Normaldrucksonde



Abbildung 43. ATR-IR-Hochdruck-Sonde (Prototyp)

Zur Nutzung der maximal erreichbaren Messempfindlichkeit sollte der IR-Detektor mind. 3 h vor der ersten Messung mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Ferner ist eine ausreichende Fixierung des Reaktors wichtig, um ein späteres Dejustieren des IR-Strahls zu vermeiden. Die zuerst durchzuführende Background-Messung sollte zumindest das verwendete Reaktionsmedium enthalten und erst nach Erreichen des Temperatur-Gleichgewichts mit ausreichender Scan-Zahl (≥ 64 Scans) aufgenommen werden. Nach dieser Aufnahme kann der Reaktor von der Messanordnung nicht mehr entfernt werden, weshalb die Dosierung nicht zuvor eingebrachter Reaktanden an Ort und Stelle erfolgen muss. Zum Erhalt qualitativ auswertbarer Spektren ist es wichtig, dass die Komponenten mit Absorptionsintensitäten im untersuchten Wellenzahlbereich erst nach der Background-Aufnahme zudosiert werden, um das Auftreten negativer Banden zu umgehen, welche von der Software nicht verarbeitet werden können. Die Messintervalle sind frei programmierbar, wobei darauf geachtet werden sollte, dass zum Erhalt qualitativ hochaufgelöster Spektren die maximal mögliche Anzahl an Scans vorgewählt wird, die wiederum von dem jeweils kürzesten programmierten Messintervall abhängt (z.B.: 1 Messung / 2 min: 128 Scans, 1 Messung / min: 64 Scans). Es sind auch deutlich kürzere (und natürlich auch längere) Messintervalle möglich, was in dieser Studie aber nicht erforderlich war. Besonders zweckmäßig ist es, am Zeitpunkt $t = 0$ eine Schlüsselkomponente in sehr kurzer Zeit zudosieren zu können.

Nach Aufzeichnung der ersten zeitaufgelösten online-Spektren ist es sehr hilfreich, sogenannte „reaction quick profiles“ im interessierenden Wellenzahlbereich zu generieren, die parallel zu den zeitaufgelösten online-Spektren dargestellt werden können. Mit deren Hilfe kann online die Reaktionszeit sehr verlässlich abgeschätzt werden. Ferner stellen sie neben dem Einsatz multivariater Datenauswertung (beispielsweise möglich mit der Software *ConcIR*) wohl die beste Möglichkeit dar,

verlässliche Reaktionsprofile zu erzeugen. Da die *ReactIR*-Software kaum Flexibilität bei der Datenauswertung und Graphik-Präsentation bietet, ist es zweckmäßig, die benötigten Data-Files durch mitgelieferte Makros in *Excel*-Files zu exportieren. Für die gezeigten 3D-Darstellungen wurde *Origin* verwendet.

Typ 3: Hochdruckreaktor mit einem Innenvolumen von 25 ml. Der Autoklav ist mit einem Manometer, einem Nadelventil sowie einer NPT-Verschraubung bestückt. Die Durchmischung bzw. Beheizung erfolgt mit einem PTFE-Rührkern auf einer Heizrührplatte. Die Temperaturmessung geschieht mit Hilfe eines NiCr/Ni-Thermoelements, welches in die Reaktorwandung mündet und mit der Ist-Temperatur der Heizrührplatte abgeglichen wird. Bei Erreichung stationärer Bedingungen detektiert man dort Temperaturschwankungen von maximal ± 2 °C.

Zusätzlich wurde für einen kurzen Zeitraum ein fensterloser Titanautoklav mit einem Innenvolumen von 28 ml leihweise von der Firma *Parr* zur Verfügung gestellt. Die Mess- und Steuerungselektronik ist mit dem Edelstahlreaktor des Typs 3 vergleichbar. Aufgrund des geringen Bodenquerschnitts erfolgte die Beheizung abweichend in einem Ölbad.

5.4 Katalytische Polycarbonatsynthese

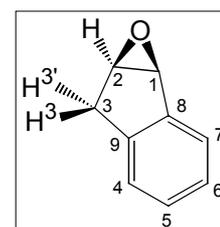
5.4.1 Synthese von Referenzmaterialien für den Nachweis von Indenpolycarbonat

5.4.1.1 Synthese von Indenoxid¹⁴⁴

Zu 75 ml einer wässrigen Lösung von 55 g Kaliumhydroxid werden bei Raumtemperatur 12.5 g *trans*-2-Bromo-1-indanol gegeben. Die weiße, nicht homogene Lösung wird eine Stunde gerührt und anschließend dreimal mit jeweils 50 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die Extrakte werden vereinigt, zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration erfolgt die Einengung bei vermindertem Druck und die anschließende Trocknung im Feinvakuum. Man erhält 6.5 g eines weißen Pulvers mit einer gemessenen GC-Reinheit von 98 Peakflächen%. Ausbeute: 82 %.

¹H-NMR: (300 MHz, CD₂Cl₂): δ / ppm = 7.49 [d, ³J₇₋₆ = 7.4 Hz; 1.0 H; 7], 7.23 [m; 3.2 H; 4 + 5 + 6], 4.23 [m; 0.9 H; 1], 4.09 [m; 0.9 H; 2], 3.16 [d v. d, ²J_{3-3'} = 18.3 Hz, ³J₃₋₂ \approx 1.1 Hz; 1.3 H; 3], 2.97 [d v. d, ²J_{3'-3} = 18.3 Hz, ³J_{3'-2} = 3.0 Hz; 1.3 H; 3']

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ / ppm = 144.12 [8], 141.60 [9], 128.73



[6], 126.43 [5], 126.34 [4], 125.33 [7], 59.14 [1], 57.80 [2], 34.94 [3]

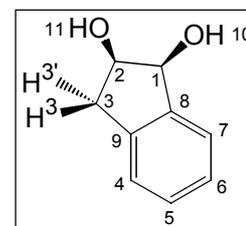
5.4.1.2 Synthese von *trans*-2-Formyloxyl-1-indanol¹⁴⁵

Eine Lösung aus 70 ml Ameisensäure, 14 ml 30%iger Wasserstoffperoxid-Lösung und 1.6 ml destilliertem Wasser wird bei 35 °C 15 min gerührt. Anschließend werden 10.5 g frisch destilliertes Inden (90.5 mmol), mit einer Tropfgeschwindigkeit von etwa einem Tropfen pro 7 s, zugetropft. Die klare Lösung wird hierbei milchig trüb, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Die Rohproduktlösung wird über Nacht ins Gefrierfach gestellt und am nächsten Tag kalt filtriert. Der weiße Feststoff wird mit kaltem Essigsäureethylester gewaschen und aus diesem in der Siedehitze umkristallisiert. Man erhält lange, weiße Nadeln, die eine Glaswolle-ähnliche Struktur aufweisen. Diese Nadeln werden ohne weitere Analytik direkt für die nachfolgende Transformation in *cis*-1,2-Indandiol eingesetzt. Ausbeute: 6.1%.

5.4.1.3 Synthese von *cis*-1,2-Indandiol¹⁴⁵

0.99 g *trans*-2-Formyloxyl-1-indanol (5.55 mmol) werden in 3.5 ml Ethanol gelöst und mit 3.5 ml 6N Natronlauge versetzt. Das Gemisch wird 2.5 h unter Rückfluss erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und die farblose klare Lösung mit halbkonzentrierter Salzsäure neutralisiert. Nach dreimaliger Extraktion mit jeweils 10 ml Diethylether werden die Fraktionen vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Einengen der klaren Lösung am Rotationsverdampfer und anschließendem Trocknen im Feinvakuum erhält man einen weißen Feststoff. Eine durchgeführte GC-Analyse weist eine Reinheit von 98.8 Peakflächen% auf. Ausbeute: 66%

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ / ppm = 7.31 [m; 1.0 H; 7], 7.19 [m; 2.9 H; 4 + 5 + 6], 4.98 [d, ³J₁₀₋₁ = 5.9 Hz; 1.0 H; 10], 4.78 [d v. d., ³J₁₁₋₂ = 4.7 Hz; 1.0 H; 11], 4.56 [d, ³J₁₋₂ = 2.6 Hz; 1.0 H; 1], 4.27 [m; 1.0 H; 2], 2.93 [d v. d., ²J_{3-3'} = 16.0 Hz, ³J₃₋₂ = 5.6 Hz; 1.0 H; 3], 2.77 [d v. d., ²J_{3'-3} = 16.0 Hz, ³J_{3'-2} = 3.8 Hz; 1.0 H; 3']



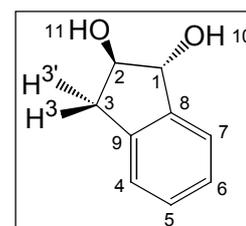
¹³C-NMR: (75.5 MHz, DMSO-*d*₆): δ / ppm = 144.27 [8], 140.87 [9], 127.92 [6], 126.58 [5], 125.12 [4], 125.06 [7], 75.35 [1], 73.18 [2], 38.60 [3]

5.4.1.4 Synthese von *trans*-1,2-Indandiol¹⁴⁶

2.02 g Indenoxid werden mit 25 ml einer zweimolaren Natronlauge versetzt und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Hierbei wird eine Gelbfärbung beobachtet, die sich zusehends intensiviert. Gegen Ende der Reaktionszeit wird ein schwarzes Öl abgeschieden. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur zeigt sich eine braun-grau gefärbte Suspension, die sich über Nacht verdunkelt. Es erfolgt die Zugabe von Natriumchlorid bis zur Sättigung und anschließende Neutralisation mit halbkonzentrierter Salzsäure (letztenannter Schritt wird in der verwendeten Literaturvorschrift nicht erwähnt – ist aber für die

Produkt-Extraktion existentiell). Die Extraktion erfolgt mit 120 ml MTBE (1 x 100 ml, 1 x 20 ml), wodurch sich die wässrige Phase entfärbt und eine rötliche Etherphase resultiert. Die etherischen Fraktionen werden vereinigt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Die klare, rote Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand aus siedendem Toluol umkristallisiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur und nächtlicher Lagerung im Kühlschrank erhält man rote Kristalle, die zunächst mit 2 x 10 ml Toluol und 3 x 10 ml *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Feinvakuum getrocknet werden. Ausbeute: 26%.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, DMSO- d_6): δ / ppm = 7.18 [m; 4.4 H; 4 + 5 + 6 + 7], 5.35 [d, $^3J_{10-1} = 5.6$ Hz; 0.9 H; 10], 5.14 [d, $^3J_{11-2} = 3.3$ Hz; 0.9 H; 11], 4.68 [d v. d., $^3J_{1-2} = 4.8$ Hz; 0.9 H; 1], 4.07 [m; 0.9 H; 2], 3.06 [d v. d., $^2J_{3-3'} = 15.4$ Hz, $^3J_{3-2} = 7.1$ Hz; 0.9 H; 3], 2.58 [d v. d., $^2J_{3'-3} = 15.4$ Hz, $^3J_{3'-2} = 6.8$ Hz; 0.9 H; 3']



$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz, DMSO- d_6): δ / ppm = 144.07 [8], 139.37 [9], 127.45 [6], 126.37 [5], 124.48 [4], 124.16 [7], 80.56 [1], 79.93 [2], 38.00 [3]

5.4.1.5 Durchführung der Phosgenierungsreaktionen

Die Phosgenierungs-Reaktionen werden nacheinander, unter inerten Bedingungen und mit Hilfe des abgebildeten Versuchsaufbaus in einem Speziallabor mit besonders leistungsfähigen Abzügen und autarker Luftversorgung für die darin arbeitenden Personen durchgeführt:

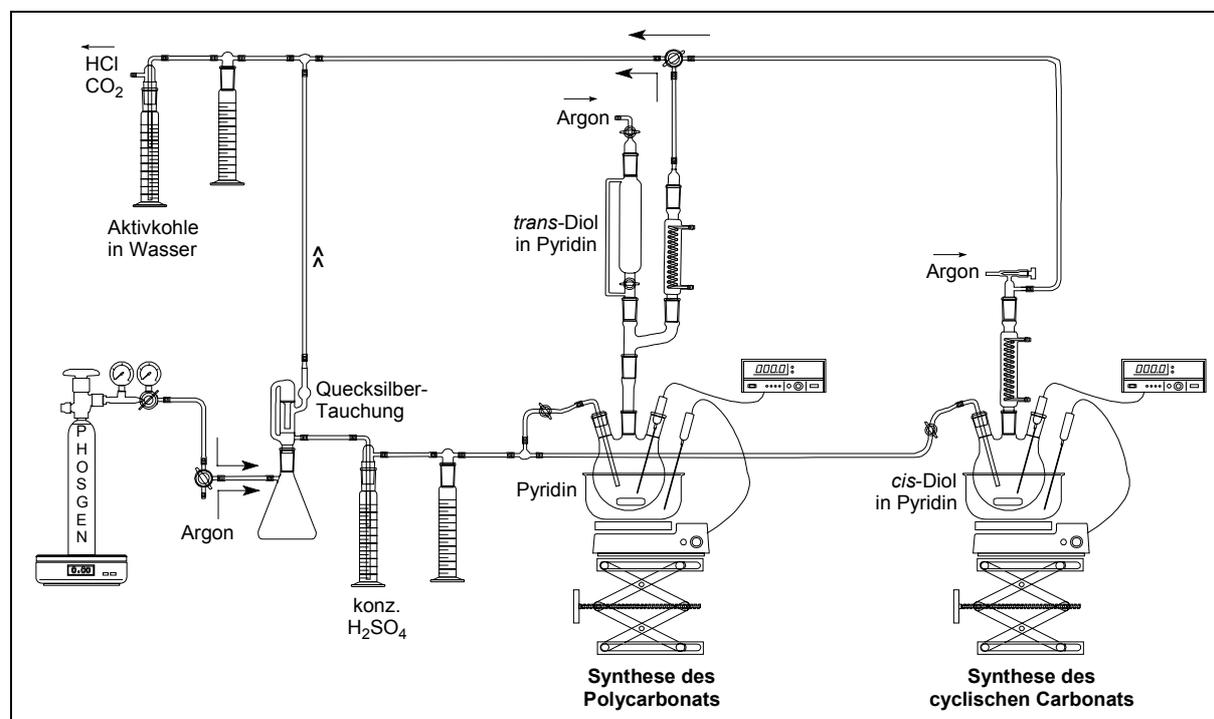


Abbildung 44. Versuchsaufbau zur Durchführung der Phosgenierungs-Reaktionen

5.4.1.5.1 Umsetzung des *trans*-1,2-Indandiols mit Phosgen

400 mg *trans*-1,2-Indandiol (2.66 mmol) werden in 30 ml Pyridin gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Tropfgeschwindigkeit von ca. 1 Tropfen / s in eine mit Phosgen gesättigte Pyridinlösung (130 ml) getropft. Die vorangehende Sättigung wird durch 3-minütiges Durchblubbern (3-4 Blasen / s) erreicht; mit gleicher Frequenz erfolgt auch die weitere kontinuierliche Phosgen-Zugabe (insgesamt 4.5 g, 45 mmol). Hierbei kann eine leichte Nebelbildung der braun-schwarzen Lösung beobachtet werden; letztere intensiviert sich mit fortschreitender Reaktionszeit. Nach beendeter Diolzugabe wird zunächst bei Raumtemperatur und dann unter Rückfluss über eine Dauer von zwei Stunden Argon durch die Lösung geleitet, wodurch das überschüssige Phosgen und das Phosgen-Pyridin-Addukt aus der Lösung entfernt wird. Zur Kontrolle wird am Ausgang der Aktivkohle-haltigen Waschflasche (Zersetzung von Phosgen in HCl und CO₂) temporär eine Ammoniak-Atmosphäre erzeugt. Die beobachtete NH₄Cl-Nebelbildung weist auf eine Phosgen-freie Reaktionsapparatur hin. Die Lösung wird unter Verwendung einer zusätzlichen, mit Natriumhydroxid gefüllten Kühlfalle eingeeengt und die folgenden Schritte erstmals ohne Atemschutz durchgeführt. Das Rohprodukt wird in ca. 20 ml Dichlormethan homogen gelöst und in 200 ml Methanol getropft. Eine Fällung bleibt hierbei aus. Weitere Fällungsstrategien, chromatographische Reinigungsverfahren und Extraktionen führten weder zur Isolierung noch wurde ein analytischer Nachweis von polymerem Carbonat durch ¹H und ¹³C-NMR-Spektroskopie in den verschiedenen Fraktionen erhalten.

5.4.1.5.2 Umsetzung des *cis*-1,2-Indandiols mit Phosgen (Synthese des *cis*-1,2-Dihydroxyindancarbons)

360 mg *cis*-1,2-Indandiol (2.4 mmol) werden in 150 ml Pyridin gelöst. Durch diese Lösung wird bei Raumtemperatur 1.1 g Phosgen (11.1 mmol) mit einer Geschwindigkeit von 3-4 Blasen / s durchgeleitet. Hierbei wird unmittelbar eine starke Nebelbildung beobachtet, die deutlich intensiver ist als bei der Umsetzung des *trans*-1,2-Indandiols. Bei weiterer Gaseinleitung erfolgt ein Farbwechsel der zunächst klaren, farblosen Lösung über gelb nach grau-braun. Parallel scheidet sich ein grau-brauner Feststoff ab, welcher sich aber unter der anschließenden, Argon-Einleitung in der Siedehitze wieder auflöste. Nach dem Abkühlvorgang über Nacht konnte man eine weitere Farbvertiefung der Reaktionslösung nach braun-schwarz beobachten.

Die Reaktionslösung wird eingeeengt, anschließend im Feinvakuum und letztendlich im Hochvakuum bei 60 °C getrocknet. Hierbei sondert sich an der Kolbenwandung ein weißer, stark hydrokopischer Feststoff ab, der sich nach NMR-Charakterisierung als Pyridinhydrochlorid herausstellte. DC-Tests des getrockneten Reaktionsgemischs unter Wahl verschiedener Eluenten ließen keine erfolgversprechende chromatographische Reinigung zu diesem frühen Stadium erwarten, weshalb zunächst die weitere Aufreinigung durch die Ausnutzung von Löslichkeitsgleichgewichten erzielt wurde:

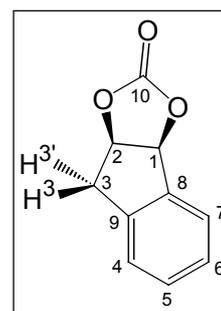
Der Fällungsversuch einer konzentrierten Methylenchlorid-Lösung des Reaktionsgemischs in Methanol lieferte keine Niederschlagsbildung. Eine solche wird hingegen bei der Zugabe von MTBE in eine konzentrierte Ethanolösung erhalten: aus der dunkelroten Lösung fällt ein schwarzer Feststoff

aus. Dieses heterogene Gemisch wird durch eine mit Celite gefüllte Extraktionshülse filtriert und nach vorangegangenen Löslichkeitsversuchen mit Toluol bis zum Erhalt einer farblosen Lösung gewaschen. Der verbliebene rote Filtrationsrückstand wird mit Methanol 5 h heiß extrahiert. Das Einengen des Extrakts und anschließende Trocknung im HV liefert 180 mg eines dunkelroten Feststoffes, in der nach NMR-analytischer Charakterisierung kein Polycarbonat und nur sehr geringe Mengen von cyclischem Carbonat enthalten waren, weshalb diese Fraktion verworfen wurde.

Die Filtrationslösung und die Waschlösung werden vereinigt und mit 200 Vol% MTBE versetzt. Der ausfallende helle Feststoff wird separiert und stellt sich als praktisch reines Pyridin-Hydrochlorid heraus. Die Lösung wird eingeeengt und im HV getrocknet ($m = 292$ mg). Die NMR-Analyse zeigt erhebliche Mengen von cyclischem Polycarbonat auf. Es folgt eine Säulenchromatographie unter Verwendung von Silicagel als stationärer Phase und Essigsäureethylester als Eluent. Es werden 8 Fraktionen gesammelt und nach DC-Kontrolle die Fraktionen 2-7 vereinigt. Eine durchgeführte GC-FID-MS-Untersuchung weist eine Produktreinheit von etwa 85% auf (unkorrigiert). Der Feststoff wird bei 60 °C im HV sublimiert, wodurch 90 mg cyclisches Carbonat als Sublimat mit 99.8%iger Reinheit (GC-FID) erhalten wird. Ausbeute: 21%.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CD_2Cl_2): δ / ppm = 7.52 [d, $^3J_{7-6} = 7.4$ Hz; 1.0 H; 7], 7.40 [m; 3.0 H; 4 + 5 + 6], 6.01 [d, $^3J_{1-2} = 6.8$ Hz; 1.0 H; 1], 5.43 [m; 1.0 H; 2], 3.38 [m; 2.0 H; 3 + 3']

$^{13}\text{C-NMR}$: (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ / ppm = 154.94 [10], 140.76 [8], 137.03 [9], 131.28 [7], 128.44 [6], 126.68 [5], 126.00 [4], 83.99 [1], 80.24 [2], 38.37 [3]



IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1} = 1794 + 1784$ [s, $\nu_{\text{C=O}}$ (cycl. Carbonat)]

5.4.2 Charakterisierung der Referenzmaterialien mittels GC-FID-MS-Kopplung

Über die Vermessung der erhaltenen Referenzmaterialien in den analytischen Abteilungen des MPI f. Kohlenforschung hinaus werden diese auch unter GC-Bedingungen analysiert, die mit denen der Reaktions-Gemisch-Analyse identisch sind (s.u.). Hierdurch wird für die An- bzw. Abwesenheit von interessierenden Schlüsselprodukten der katalytischen Indenoxidation und des anschließenden alkalischen Aufschlusses (Abschnitt 5.4.3.5) der eindeutige Nachweis erbracht (Tabelle 10).

Tabelle 10. GC-analytische Vermessung der Referenzmaterialien unter den Bedingungen der Reaktionsgemisch-Analyse

Name	t_R / min	MS-Daten, $\{m/z\} =$
Indenoxid	20.6	132 [M^+ , 45%], 104 (B), 78 (42%), 51(28%)

<i>cis</i> -1,2-Indandiol	26.4	150 [M ⁺ , 22%], 132 (43%), 119 (17 %), 104 (B), 91 (45%), 77 (59%), 63 (22%), 51 (12%)
<i>trans</i> -1,2-Indandiol	27.1	150 [M ⁺ , 19%], 132 (45%), 119 (16 %), 104 (B), 91 (54%), 77 (49%), 65 (20%), 51 (6%)
<i>cis</i> -1,2-Dihydroxy-indancarboxat	33.3	176 [M ⁺ , 35%], 131 (60%), 115 (25 %), 104 (B), 89 (12%), 78 (34%), 63 (19%), 51 (12%)

5.4.3 Versuche zur katalytischen Synthese von poly-1,2-Dihydroxy-indancarboxat

5.4.3.1 Allgemeine Versuchsdurchführung

Unter inerten Bedingungen und der Vermeidung direkter Lichteinstrahlung wird der Reaktor vom Typ 1 mit folgenden Reagenzien in der angegebenen Reihenfolge beladen: 20-30 mg des (*S,S*)-[Mn(Salen)]Cl-Komplex (0.02 mmol), 1.1 ml Inden (10 mmol) und 3.1 ml Pivalaldehyd (30 mmol). Bei einem Experiment wurde zusätzlich 16 μ l *N*-Hexyl-imidazol (1 mmol) zur Katalysatoraktivierung zugegeben. Unter Zuhilfenahme eines Kompressors werden anschließend 170 g CO₂ ($\rho = 0.75$ g ml⁻¹) und ca. 25 mmol Sauerstoff durch eine Druckdifferenz von 5 bar aus einem Vorratsgefäß von 190 ml und einem Anfangsdruck von etwa 130 bar aufgespresst. Unter kontinuierlichem Rühren wird der Reaktor auf 52 °C erwärmt, wodurch sich ein Maximaldruck von etwa 200 bar aufbaut. Die überkritische Lösung färbt sich hierbei leicht rot-braun. Nach einer Reaktionszeit von 18 h und Abkühlen auf Temperaturen < 30 °C wird das Reaktionsgemisch durch eine auf -50 °C gekühlte Kühlfalle (Aceton / Trockeneis) entspannt. Reaktor und Kühlfalle werden mit Dichlormethan ausgespült und die vereinigten Lösungen mittels GC/FID und GC/MS unter Zuhilfenahme von *n*-Decan als interner Standard analysiert.

5.4.3.2 Online-GC-FID-MS-Messung

Die Reaktion wird analog Abschnitt 5.4.3.1 durchgeführt. Als t_0 wird hier willkürlich der Zeitpunkt definiert, bei dem erstmalig die Solltemperatur im Reaktionsgemisch erreicht wird. Die Verläufe der zeitabhängigen Reaktionszusammensetzung ausgewählter Oxidationsprodukte sind in Abschnitt 2.5 dargestellt.

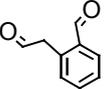
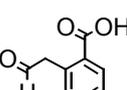
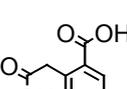
5.4.3.3 Online-ATR-FT-IR-Messungen

Die Reaktion wird unter vergleichbaren Bedingungen in einem Reaktor des Typs 2 durchgeführt. Die Aufnahme des Backgrounds erfolgt bei erstmaliger Erreichung der Solltemperatur der Reaktionsmischung. Im unmittelbaren Anschluss wird die online-Reaktionsverfolgung gestartet. Die zeit aufgelösten Absorptionsprofile für das Absorptionsmaximum der Carbonylbande bei 1721 cm⁻¹ ist in Abschnitt 2.5 dargestellt.

5.4.3.4 Identifizierte Oxidationsprodukte mittels GC-FID-MS-Kopplung

Die Analysen der Reaktionsgemische erfolgen überwiegend auf einem HP 6890 (FID) Gaschromatographen, der mit dem massenselektiven Detektor HP MSD 5973 (MS-EI, $E_{\text{ion.}} = 70 \text{ eV}$) gekoppelt wird (Tabelle 11). Als Kapillar-Trennsäule kommt eine HP-5MS (30m x 250 μm x 0.25 μm) zum Einsatz. Folgendes, nicht optimiertes, Temperaturprogramm wird gewählt: 60 °C isotherm (10 min), 5 °C / min auf 250 °C, 300 °C isotherm (10 min); Injektortemperatur: 220 °C.

Tabelle 11. Ergebnisse der Reaktionsgemisch-Analyse der Inden-Oxidation mittels GC-FID-MS

Valenzstruktur-Formel-	Name <i>ungefähre Ausbeute</i>	t_{R} / min	MS-Daten {m/z} =	Anmerkungen / Literaturdaten
	Indenoxid 16%	20.5	132 [34%, M^+], 104 (B), 78 (46%), 63 (13%), 51 (11%)	t_{R} und MS mit Referenzsubstanz identisch
	Phthalaldehyd 2%	21.1	134 [21%, M^+], 105 (B), 77 (83%), 51 (20%)	Nachgewiesen durch MS-Datenbank
	Phthalsäureanhydrid 16%	23.5	148 [9%, M^+], 104 (B), 76 (68%),	Nachgewiesen durch MS-Datenbank
	Homophthalaldehyd 16%	23.8	148 [3%, M^+], 120 (B), 91 (89%), 65 (29%),	Vorschlag 1 MS-Datenbank
	3H-Isobenzofuran-1-on 6%	24.5	134 [30%, M^+], 105 (B), 77 (54%), 63 (16%)	Nachgewiesen durch MS-Datenbank
	Indan-1,2-dion 3%	25.8	146 [39%, M^+], 118 (B), 90 (57%), 89 (67%), 63 (31%)	bis auf Molpeak keine MS-Daten publiziert
	Isochroman-1,3-dion 4%	30.5	162 [5%, M^+], 118 (B), 90 (87%), 89 (56%), 63 (30%)	keine MS-Daten publiziert
	2-(2-Oxo-ethyl)- benzoesäure 5%	31.7	164 [4%, M^+], 136 (26%), 118 (B), 90 (84%), 77 (22%), 63 (23%)	keine MS-Daten publiziert
	2-Carboxyethyl- benzoesäure 3%	35.5	167 (22%), 149 (65%), 118 (B), 91 (58%), 65 (39%), 57 (44%)	Vorschlag 1 MS-Datenbank

5.4.3.5 Durchführung des alkalischen Diolaufschlusses

Unter Ausschluss von Luftsauerstoff werden etwa 100 mg Rohprodukt in 12 ml einer konzentrierten methanolischen Natriumhydroxidlösung gegeben und über Nacht auf Rückfluss gehalten. Schon bei Raumtemperatur beobachtet man eine schnelle Verdunklung der Lösung. Nach dem Abkühlen der schwarzen Lösung tritt ein brauner Niederschlag auf. Das Reaktionsgemisch wird mit ein-molarer Salzsäure auf pH 3-4 angesäuert. Hierbei wird die Lösung homogen und nimmt bei einem pH-Wert < 9 eine Gelbfärbung an. Man extrahiert dreimal mit jeweils 20 ml Essigsäureethylester, vereinigt die Extrakte und trocknet über Magnesiumsulfat. Die filtrierte Lösung wird eingeeengt, ein Aliquot mit *n*-Decan als interner Standard versetzt und GC-analytisch vermessen. Ergebnisse siehe Abschnitt 2.5.

5.4.4 Versuche zur katalytischen Synthese von poly-1,2-Dihydroxy-ethylbenzol-carbonat

5.4.4.1 Allgemeine Versuchsdurchführung

Unter inerten Bedingungen und der Vermeidung direkter Lichteinstrahlung wird der Reaktor vom Typ 1 mit folgenden Reagentien in der angegebenen Reihenfolge beladen: 19 mg des (*S,S*)-[Mn(Salen)]Cl-Komplexes (0.015 mmol), 0.91 ml Styrol (7.9 mmol) und 3.0 ml Pivalaldehyd (28 mmol). Die weitere Durchführung erfolgt analog den Inden-Oxidations-Experimenten (Abschnitt 5.4.3.1). Es wird auf 49 °C erwärmt, wodurch man einen Maximaldruck von etwa 190 bar detektiert. Die überkritische homogene Lösung zeigt eine gelbliche Färbung, wobei man nach einer Reaktionszeit von 4 h die Abscheidung von farblosen Partikeln beobachtet. Die Rohproduktgewinnung erfolgte analog Abschnitt 5.4.3.1. Während der Trocknung des Rohprodukts im Feinvakuum (2 h, RT) sublimieren 520 mg Pivalinsäure und Benzaldehyd (~75 : 25) vom Reaktionsgemisch ab. Zurück bleibt ein schwarz gefärbtes Rohprodukt (798 mg) von öliger Konsistenz.

5.4.4.2 Identifizierte Oxidationsprodukte mittels GC-FID-MS-Kopplung

Die Analyse des öligen Reaktionsgemischs erfolgt unter Verwendung gleicher Messbedingungen, die auch bei der analytischen Charakterisierung der Inden-Oxidations-Produkte (Abschnitt 5.4.3.4) eingesetzt wird (Tabelle 12).

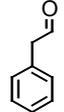
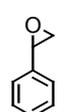
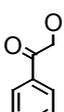
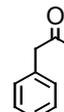
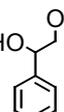
5.4.5 Versuche zur katalytischen Synthese von poly-1,2-Dihydroxy-tetralincarbonat

5.4.5.1 Allgemeine Versuchsdurchführung

Unter inerten Bedingungen und der Vermeidung direkter Lichteinstrahlung wird der Reaktor vom Typ 1 mit folgenden Reagenzien in der angegebenen Reihenfolge beladen: 19 mg des (*S,S*)-[Mn(Salen)]Cl-Komplexes (0.014 mmol), 0.68 ml 1,2-Dehydronaphthalin (5.2 mmol) und 2.3 ml Pivalaldehyd

(21 mmol). Die weitere Durchführung erfolgt analog den Inden-Oxidations-Experimenten (Abschnitt 5.4.3.1). Die durchweg homogene Lösung weist eine orange Färbung auf. Nach Trocknung des Rohprodukts im Feinvakuum (5h, RT) bleiben 735 mg Rohprodukt von öliger Konsistenz übrig.

Tabelle 12. Ergebnisse der Reaktionsgemisch-Analyse der Styrol-Oxidation mittels GC-FID-MS

Valenz- struktur- Formel-	Name <i>ungefähre Ausbeute</i>	t_R / min	MS-Daten {m/z} =	Anmerkungen / Literaturdaten
	Benzaldehyd 12%	9.1	106 [95%, M ⁺], 105 (76%), 77 (B), 57 (61%), 51 (54%)	t_R und MS mit Referenzsubstanz identisch
	Phenylacetaldehyd oder (Styrenoxid) 6%	13.2	120 [20%, M ⁺], 91 (B), 65 (29%), 51 (8%)	MS nicht unterscheidbar 120 [13%, M ⁺], 91 (B), 65 (38%), 51 (20%); k = 0.98 ¹⁴⁷
	Acetophenon 1%	14.4	120 [3%, M ⁺], 105 (B), 77 (98%), 51 (42%)	120 [20%, M ⁺], 105 (75%), 77 (B), 51 (77%); k = 0.85 ¹⁴⁷
	α -Hydroxy-acetophenon 6%	21.1	136 [4%, M ⁺], 122 (19%), 105 (B), 77 (B), 51 (40%)	136 [6%, M ⁺], 105 (B), 77 (81%), 51 (29%); k = 0.98 ¹⁴⁸
	Benzoessäure 50%	21.9	122 [87%, M ⁺], 105 (95%), 77 (B), 51 (54%)	122 [76%, M ⁺], 105 (B), 77 (80%), 51 (54%); k = 0.84 ¹⁴⁹
	Phenyllessigsäure 1%	23.1	136 [36%, M ⁺], 91 (B), 65 (28%), 51 (9%)	keine detaillierten MS-Daten zugänglich
	1-Phenylethan-1,2-diol 5%	24.0	138 [7%, M ⁺], 107 (82%), 79 (B), 77 (96%), 51 (18%)	138 [6%, M ⁺], 107 (B), 79 (80%), 77 (54%), 51 (20%); k = 0.85 ¹⁵⁰

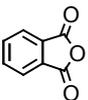
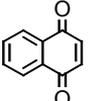
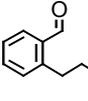
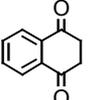
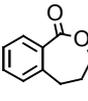
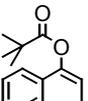
Anmerkungen zur Tabelle 12:

- Literaturdaten: ^{147 148 149 150}
- k entspricht dem Korrelationskoeffizienten der jeweiligen Peakintensitäten der angegebenen Peaks zwischen der Eigenmessung und Literatur-bekanntem Werten der zugeordneten Spezies

5.4.5.2 Identifizierte Oxidationsprodukte mittels GC-FID-MS-Kopplung

Die Analyse des Reaktionsgemischs erfolgt unter Verwendung gleicher Messbedingungen, die auch bei der analytischen Charakterisierung der Inden-Oxidationsprodukte (Abschnitt 5.4.3.4) benutzt werden (Tabelle 13).

Tabelle 13. Ergebnisse der Reaktionsgemisch-Analyse der 1,2-Dehydronaphthalin-Oxidation mittels GC-FID-MS

Valenzstruktur-Formel-	Name <i>ungefähre Ausbeute</i>	t_R / min	MS-Daten {m/z} =	Anmerkungen / Literaturdaten
	Phthalsäureanhydrid 5%	23.7	148 [8%, M ⁺], 104 (B), 76 (70%),	t_R und MS identisch mit nachgewiesener Spezies aus der Indenoxidation; k = 1.00
	1,2-Epoxy-1,2,3,4-tetra- hydro-naphthalen 31%	24.8	146 [81%, M ⁺], 117 (45%), 104 (B), 91 (25%), 77 (16%), 63 (24%)	146 [B, M ⁺], 117 (58%), 104 (98%), 91 (40%), 77 (19%), 63 (22%); k = 0.97 ¹⁵¹
	1,4-Naphthyl-chinon 2%	26.1	158 [93%, M ⁺], 130 (56%), 104 (53%), 102 (B), 76 (87%)	158 [B, M ⁺], 130 (47%), 104 (64%), 102 (59%), 76 (61%); k = 0.46 ¹⁵²
	2-(3-Oxo-propyl)- benzaldehyd 1%	27.5	162 [39%, M ⁺], 144 (24%), 133 (14%), 118 (83%), 116 (55%), 90 (B), 89 (65%), 77 (37%)	keine MS-Daten publiziert
	2,3-Dihydro- 1,4-naphthyl-chinon 2%	27.9	160 [66%, M ⁺], 131 (17%), 104 (B), 76 (77%), 51 (7%)	keine MS-Daten publiziert
	Tetralin-1,2-diol 3%	30.1	164 [13%, M ⁺], 146 (49%), 120 (66%), 119 (B), 91 (77%), 77 (25%), 65 (16%), 51 (11%)	164 [4%, M ⁺], 146 (69%), 120 (B), 119 (75%), 91 (33%), 77 (9%), 65 (9%), 51 (7%); k = 0.77 ¹⁵¹
	Isochroman-1,3-dion 2%	30.5	162 [4%, M ⁺], 118 (B), 90 (87%), 89 (64%), 63 (30%)	t_R und MS identisch mit nachgewiesener Spezies aus der Indenoxidation; k = 1.00
	3-(2-Carboxyphenyl)- propionsäureanhydriid 3%	31.1	176 (3%), 132 (69%), 104 (B), 89 (19%), 78 (45%), 63 (21%), 51 (15%)	keine MS-Daten publiziert
	Pivalinsäure-3,4-dihydro- naphthyl-1-ester 8%	35.1	230 (40%), 146 (B), 129 (4.85), 117 (65%), 91 (55%), 77 (17%), 57 (96%)	keine MS-Daten publiziert

Anmerkungen zur Tabelle 13:

- Literaturdaten: ^{151 152}
- k entspricht dem Korrelationskoeffizienten der jeweiligen Peakintensitäten der angegebenen Peaks zwischen der Eigenmessung und Literatur-bekanntem Werten der zugeordneten Spezies

5.4.6 Untersuchung des Einflusses von Pivalinsäure, Pivalinsäure-methylester und Sauerstoff auf die katalytische Polycarbonatsynthese aus Cyclohexenoxid und scCO_2

5.4.6.1 Referenz-Experiment

In einen Reaktor des Typs 2 werden unter inerten Bedingungen 121 mg *Beckman*-Katalysator (0.23 mmol) und 12.6 ml Cyclohexenoxid (124 mmol) eingebracht und unmittelbar im Anschluss 121 g CO_2 zugegeben. Der Autoklav wird unter kontinuierlichem Rühren auf 105 °C erhitzt (165 bar). Hierbei beobachtet man zunächst eine Tropfenabscheidung aus nebliger Phase, die sich beim Erreichen von 90 °C (140 bar) unter fortwährender Tropfenabscheidung aufklärt. Bei 98 °C (152 bar) stellt man eine erneute Trübung fest, die dem Beginn des Polymerisationsprozesses zugeordnet wird. Daher wird unmittelbar der IR-Background aufgenommen und anschließend die online-Reaktionsverfolgung gestartet (100 °C, 154 bar). Ab einer Reaktionstemperatur von 103 °C klärt sich das Reaktionsgemisch wieder auf, wobei man jetzt an der Reaktorwandung die kontinuierliche Ausfällung farbloser, klarer, viskoser Tropfen erkennen kann. Nach einer Reaktionszeit von 18 h wird der Autoklav abgekühlt und durch eine Kühlfalle von -50 °C entspannt. Zunächst befindet sich im Reaktor ein farbloses, kristallines Produkt, welches sich über Nacht in ein Öl mit geringem Feststoffanteil umwandelt. Fast das gesamte unumgesetzte Cyclohexenoxid (10.7 g) wird beim Entspannungsprozess in die Kühlfalle transferiert (99.4 area% im GC-MS). Unter Spülung mit Methylenechlorid werden die Fraktionen vereinigt, eingengt und 2.0 h im Feinvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. m (Rohprodukt) = 952 mg, Ausbeute Polycarbonat: 5%.

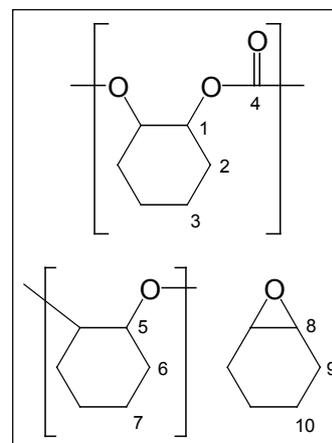
¹H-NMR: (300 MHz, CD_2Cl_2): δ / ppm = 4.63 [m; 2.0 H; 1], 3.50 [m; 0.06 H; 5], 3.05 [m; 0.67 H; 8], 2.2 → 1.2 [m; 12.0 H; 2 + 3 + 6 + 7 + 9 + 10];

Probe enthält zu etwa 25 % Cyclohexenoxid

N (Polycarbonat) : N (Polyether) \approx 97 : 3

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ / ppm = 154.26 [4], 77.62 [1], 52.18 [8], 30.21 [2], 24.87 [9], 23.54 [3], 19.84 [10]

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 1738 [s, $\nu_{\text{C=O}}$ (Polycarbonat)]



5.4.6.2 Untersuchung des Einflusses von Pivalinsäure

Die Reaktion wird analog dem Referenz-Experiment durchgeführt (Abschnitt 5.4.6.1), jedoch unter Zugabe von 10 mol% Pivalinsäure. Reihenfolge der Zugabe: Katalysator → Cyclohexenoxid → Pivalinsäure → CO₂. Das IR-online-Monitoring zeigt auch nach 18 stündiger Reaktionszeit (110 °C, 182 bar) keine analoge Carbonylschwingungsbande des Polycarbonats, auch nicht in sehr geringer Intensität (vgl. Abschnitt 2.6, Abbildung 14). Auf eine Aufarbeitung und weitere Analyse des Reaktionsgemischs wurde daher verzichtet.

5.4.6.3 Untersuchung des Einflusses von Pivalinsäuremethylester

In einem Reaktor des Typs 3 werden unter inerten Bedingungen 18.9 mg *Beckman*-Katalysator (0.035 mmol), 1.35 ml Cyclohexenoxid (13.3 mmol) und 162 µl Pivalinsäuremethylester (1.2 mmol) eingebracht und unmittelbar im Anschluss 10.8 g CO₂ zugegeben. Die weitere Verfahrensweise erfolgt analog dem Referenzexperiment (Abschnitt 5.4.6.1). Weder eine Trübung noch die Abscheidung viskoser Tropfen wird beobachtet. Nach Trocknen des Rohprodukts erhält man eine Auswaage von 79.8 mg. Mittels der ¹³C-NMR-Spektroskopie sind die Signale des Polycarbonats knapp oberhalb der Rauschgrenze nachweisbar. Schätzungen aus der ¹H-NMR-Messung jedoch nur eine Produktselektivität von etwa 10% wahrscheinlich, so dass sich eine vergleichsweise geringe Ausbeute von ca. 1% ergibt.

5.4.6.4 Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff

In einen Reaktor des Typs 3 werden unter inerten Bedingungen 20.1 mg *Beckman*-Katalysator (0.037 mmol) und 1.40 ml Cyclohexenoxid (14.0 mmol) eingebracht und unmittelbar im Anschluss 10.8 g CO₂ zugegeben. Mit Hilfe eines Sauerstoffvorratsgefäßes bekannten Volumens (16 ml) werden 6 mmol Sauerstoff zudosiert. Die weitere Verfahrensweise erfolgt analog dem Referenzexperiment (Abschnitt 5.4.6.1). Sowohl eine Trübung als auch die Abscheidung viskoser Tropfen lässt sich beobachten. Nach Trocknen des Rohprodukts ergibt sich eine Auswaage von 173 mg. Die NMR-Analytik lässt abzüglich des Katalysator-Anteils von etwa 15% folgende Zusammensetzung erkennen: 35% Polycarbonat, 45% Polyether und 20% Cyclohexenoxid. Es ergibt sich somit eine dem Referenzexperiment vergleichbare Polymerausbeute von ca. 5%, allerdings mit deutlich höherem Polyethergehalt.

5.4.7 Versuch der katalytischen Polycarbonatsynthese unter zweistufiger Prozessführung

5.4.7.1 Durchführung

In einem Reaktor des Typs 1 incl. der notwendigen Modifizierungen für die Durchführungen von GC-online-Messungen werden unter inerten Bedingungen ein Edelstahlgestell platziert (hierdurch ist die

Möglichkeit der magnetischen Rührung gegeben) auf welches ein Becherglas mit 8.4 g wasserfreiem Na_2CO_3 (79 mmol) gestellt wird. Auf den Reaktorboden werden 2.1 ml Cyclohexen (20.8 mmol) und 4.5 ml Pivalaldehyd (41.3 mmol) eingebracht. Der Autoklavendeckel wird mit einer 3 mm Kapillare bestückt, die bis kurz über den Reaktorboden reicht. An diese wird eine mit Absperrventilen versehene Dosiereinheit (Volumen 6.3 ml) angeschlossen, die mit 2 ml einer toluolischen Lösung aus 253 mg Cr(III)-salen-Katalysator (0.40 mmol) und 149 mg *p*-Dimethylamino-pyridin (1.22 mmol) befüllt wird; zusätzlich wird eine Argonatmosphäre von 200 bar aufgespresst. Der Reaktor wird mit 150 g CO_2 beladen, anschließend 39 mmol Sauerstoff eingebracht (Dosierungsmethodik siehe unter Abschnitt 5.5.1.1) und unter leichtem Rühren auf 54 °C erwärmt ($p = 208$ bar). Alle 100 min erfolgt eine GC-MS-online-Messung des Reaktionsgemischs, welche die zunehmende Epoxidierung des Cyclohexens offenbart (siehe Abbildung 16). Nach einer Reaktionszeit von 18 h zeigt das online-Chromatogramm das Vorhandensein einer beträchtlichen Menge freier Pivalinsäure, so dass noch weitere 18 h bei Raumtemperatur mit schneller Umdrehungsgeschwindigkeit gerührt wird, was zu einer Verwirbelung des Natriumcarbonats über den gesamten Reaktionsraum führt. Bei 25 °C wird der Reaktor über eine Dauer von weiteren 24 h aus der Gasphase über eine Kühlfalle von -50 °C auf einen Druck von 48 bar entspannt. Durch diesen Prozess wird 0.2 ml flüssige Reaktionsphase (<5%) entzogen. Es erfolgt die Zugabe der toluolischen Katalysator-/DMAP-Lösung und eine anschließende Aufheizung auf 82 °C (75 bar). Nach 64 h wird der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt, entspannt und der gesamte Reaktorinhalt mit Dichlormethan ausgespült. Die Lösung wird filtriert und in einen 250 ml-Maßkolben überführt, der mit dem Lösungsmittel aufgefüllt wird.

5.4.7.2 Analytische Charakterisierung

10 ml der Stammlösung werden mit 17.9 mg *n*-Oktan als interner Standard versetzt und nach einem clean-up über neutralem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe II und anschließender Verdünnung (1 : 10) GC-MS-analytisch vermessen. Es wird eine Cyclohexenoxid-Ausbeute von $0.5 \pm 0.3\%$ bei einer Wiederfindungsrate von 6% detektiert.

Verdacht auf Bildung polymerer oder anderweitiger mit GC nicht erfassbarer Spezies

100 ml der Stammlösung werden zweimal mit je 70 ml konzentrierter NaHCO_3 -Lösung und dann einmal mit konzentrierter NaCl -Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, eingengt und 2 h im Feinvakuum getrocknet. Erhalten wird ein rotes Öl, welches IR-spektroskopisch und durch einen alkalischen Diolaufschluss – anhand der unter Abschnitt 5.4.3.5 beschriebenen Prozedur – charakterisiert wird:

- IR (KBr): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3439$ [w, br, $\nu_{\text{O-H}}$], 2939 [s, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$], 2866 [m, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$], 1727 [s, $\nu_{\text{C=O}}$ (-COOR)], 1618 [w, $\nu_{\text{C=N}}$ (Kat)], 1169 [s, $\nu_{\text{C-O}}$ (-COOR)]

Cyclohexangerüst wird in großen Mengen nachgewiesen

- Diolausschluss: Ausbeute Diol: 3.5% (gegen *n*-Oktan, clean up über Aluminiumoxid ungeeignet, da Diol stark rertadiert); entspricht einem Faktor von 6 gegenüber dem Cyclohexenoxid-Gehalt der Stammlösung.

Existenz von Polycarbonat nicht auszuschließen

Die verbleibenden 140 ml der Stammlösung werden eingeeengt und durch eine GPC-Analyse charakterisiert. Ein Massenmittelwert (M_w) von 458 g / mol und eine Verteilungsbreite D (M_w/M_n) von 1.83 sprechen gegen Polymergehalte in signifikanten Mengen. Die Zusammensetzung des Produktgemischs bleibt ungeklärt.

5.5 Alkanoxidation

5.5.1 Allgemeine Versuchsdurchführung

5.5.1.1 Dosierung der Reaktanden und Additive

Die Art der gewählten Dosierungsmethodik hängt vom Aggregatzustand der verwendeten Reaktanden ab. Bei jeder Stoffmengen zugabe wird darauf geachtet, dass zumindest zwei, in den meisten Fällen drei signifikante Stellen in der Dosierungsmenge garantiert sind. Im Falle fester Reaktanden werden diese zuerst in den geöffneten Autoklaven im Argon-Gegenstrom eingebracht. Die Ermittlung der genauen Istwerte erfolgt hierbei mit Hilfe einer Differenzwägung. Anschließend wird der Autoklav verschlossen und langsam – um mögliche Verwirbelungen und Austräge zu vermeiden – über ein im Autoklavendeckel befindliches Nadelventil sekuriert. Flüssigkeiten werden mit Hilfe von Einweg- oder – bei Mengen <1 ml – mit Hamilton-Spritzen dosiert. Im ersten Fall erfolgt zur exakten Stoffmengenbestimmung zusätzlich eine Differenzwägung nach Befüllen und Entleeren der Spritze. Die Dosierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe erfolgt mit Hilfe einer eingewogenen Dosiereinheit mit einem Volumen von 3.4 ml, in welche das Reaktandgas einkondensiert wird. Durch Verbinden dieser Einheit mit dem unter Vakuum stehenden Reaktor des Typs 2 und anschließender Erwärmung der Dosiereinheit über die kritische Temperatur der gasförmigen Komponente hinaus können die eingewogenen Mengen praktisch quantitativ in den Reaktorraum überführt werden.

Der Acetaldehyd wird durch das vollständige Befüllen einer Dosiereinheit des Volumens von 5.60 ml oder 1.35 ml abgemessen und erst nach CO_2 -Zusatz, Sauerstoffzugabe, Erwärmen und Aufnahme des IR-Backgrounds langsam per Diffusion zugegeben (t_0 , Nadelventil wird durch eine 45°-Drehung leicht geöffnet). Das Einbringen aller in dieser Studie verwendeten Inertgase in den Reaktor erfolgt unter gravimetrischer Kontrolle bei Raumtemperatur. Im Falle von CO_2 wird der hierzu notwendige Druckgradient zwischen Vorratsgefäß und Autoklav mit Hilfe eines Kompressors erzielt.

Zur unbedingten Vermeidung explosionsfähiger Gemische wird Sauerstoff stets nach Einbringen der verwendeten Inertgase in den Reaktor eingepresst. Dieses geschieht über die Zugabe einer im Vorfeld berechneten Druckdifferenz aus einem Sauerstoff-Vorratsgefäß bekannten Volumens und Temperatur, welches in Abbildung 45 gezeigt wird und für diese Studie in den Feinmechanik des MPI gebaut wurde. Die erforderliche Druckdifferenz – genauer, der erforderliche Enddruck des Vorratsgefäßes bei bekanntem Anfangsdruck – wird mit Hilfe der Virialgleichung unter Berücksichtigung des zweiten Virialkoeffizienten berechnet, welche nachstehend angegeben wird:

$$p_u = \frac{R T B}{V^2} \cdot \left[n + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{V}{B} \right)^2 + \frac{p_o V^2}{R T B}} \right]^2 - \frac{1}{4} \left(\frac{V}{B} \right)^2 \quad \text{mit}$$

$$B = -0.6 \cdot 10^{-3} \vartheta^2 \frac{\text{ml}}{\text{mol}^\circ\text{C}^2} + 0.2486 \vartheta \frac{\text{ml}}{\text{mol}^\circ\text{C}} - 22.161 \frac{\text{ml}}{\text{mol}}$$

p_u = erforderlicher Enddruck (p_{unten}) des Vorratsgefäßes in bar

p_o = Anfangsdruck (p_{oben}) des Vorratsgefäßes in bar

R = ideale Gaskonstante = $83.145 \text{ ml bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = Temperatur des Vorratsgefäßes in K

B = 2. Virialkoeffizient des Sauerstoffs als Funktion der Temperatur in ml / mol

V = Volumen des Vorratsgefäßes in ml

n = erforderliche Stoffmenge des Sauerstoffs in mol

ϑ = Temperatur des Vorratsgefäßes in °C

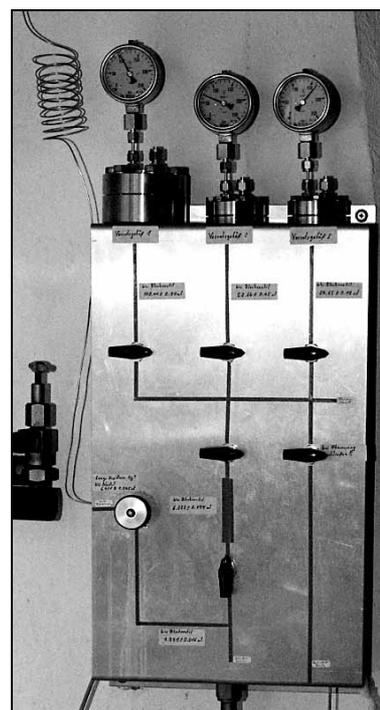


Abbildung 45. Sauerstoff-Dosierungsapparat (nicht gezeigt sind das digitale Manometer und das Temperatur-Messgerät)

Die quadratische Gleichung zur Ermittlung des Virialkoeffizienten als Funktion der Temperatur wurde im Vorfeld mit Hilfe von vier tabellierten Wertepaaren bei -3, 17, 37 und 57 °C durch Regressionsrechnung erhalten.¹⁵³ Der Korrelationskoeffizient für diese Anfitung liegt bei 0.9995. Mit Hilfe verschieden großer, exakt volumetrisch definierter Vorratsgefäße und Anschlusselemente werden durchweg Druckdifferenzen von ≥ 30 bar (Auflösung von ± 1 bar, Digitales Manometer) in den Reaktor eingebracht.

5.5.1.2 Bestimmung der notwendigen Reaktionszeit

Die Ermittlung der Reaktionszeit erfolgt mit Hilfe der IR-online-Spektroskopie. Die verwendete Methodik ist im Abschnitt 3.6 detailliert beschrieben. Eine grobe Abschätzung des Reaktionsendes ist

ferner durch das Erreichen eines konstanten Druckniveaus nach erfolgter Sauerstoffzehrung möglich, was bei der Verwendung des Reaktors 1 oder des Titanautoklaven ausgenutzt wird.

5.5.1.3 Aufarbeitung

Nach Erreichen des Gleichgewichtszustands wird der Reaktor auf eine Temperatur $\leq 30\text{ °C}$ abgekühlt und zunächst über das am Autoklavendeckel montierte Nadelventil bis auf einen Restdruck von etwa 5 bar entspannt. Der Gasstrom wird hierbei durch eine etwa 300 ml große Kühlfalle mit innenliegendem Spiraleinsatz geleitet, deren äußere Wandung durch ein Kältebad (Aceton/Trockeneis) auf -50 °C gekühlt wird. Hierdurch nicht kondensierbare Anteile werden über eine Abgasleitung entsorgt. Der weitere Entspannungsprozess wird durch das am Reaktorboden befindliche Nadelventil fortgesetzt, welches mit einem Polyethylenschlauch mit oben beschriebener Kühlfalle verbunden wird. Zunächst werden dabei im Wesentlichen die flüssigen Produktphasen in die Kühlfalle überführt.

Nach dem Erreichen des Normaldruckniveaus wird das Nadelventil geschlossen und 8-10 ml Diethylether durch eine NPT-Verschraubung im Autoklavendeckel eingebracht. Der Reaktor wird verschlossen und praktisch der gesamte Reaktionsraum durch schnelles Rühren gespült. Anschließend wird die Diethylether-Phase in die Kühlfalle geleitet und die gesamte Prozedur mit 5 ml des Lösungsmittels wiederholt. Der Inhalt der Kühlfalle sowie etwa 3 ml Diethylether – die Menge, mit welcher die abschließende Spülung des Reaktors im offenen Zustand erfolgt – wird quantitativ in einen 25 ml Maßkolben überführt und mit der erforderlichen Menge an Diethylether aufgefüllt.

5.5.1.4 Generelle Probenvorbereitung und Auswertungs-Verfahren der GC-Analyse

Zur Vermessung der homogenen Produktphase werden drei GC-Gläschen eingewogen, mit 25 μl internen Standard versetzt, erneut gewogen und dann unter Zuhilfenahme einer 1 ml-Fortunapipette jeweils 1.0 ml der Produktphase aus dem 25 ml-Maßkolben in die GC-Gläschen abgefüllt und jeweils die Masse bestimmt. Zur anschließenden GC-Vermessung erfolgt eine Verdünnung dieser Lösungen mit Diethylether auf etwa 1 : 40.

Zur Datenauswertung wird zunächst der Massenmittelwert \overline{m}_i der drei 1.0 ml Aliquote als 1/25-Äquivalent der Reaktionsmischung definiert und die drei Probenaliquote m_i zur Berücksichtigung ihrer Realmasse mit einem entsprechenden Korrekturfaktor k_i ($1.02 \geq k_i \geq 0.98$) multipliziert:

$$\frac{1}{25}(\text{Rohprodukt}) \equiv \overline{m}_i (\sim 1.0 \text{ ml Probe}) \quad \text{und} \quad m_i \cdot k_i = \overline{m}_i \quad \Leftrightarrow \quad k_i = \frac{m_i}{\overline{m}_i}$$

Anschließend wird für jede der drei Proben die Stoffmenge des jeweils interessierenden Produkts durch folgende Gleichung bestimmt:

$$n_i(\text{Produkt}) = \frac{\text{area}\%_i(\text{Produkt}) \cdot f_p \cdot m_i(\text{Standard}) \cdot V_{Mk} \cdot k_i}{\text{area}\%_i(\text{Standard}) \cdot V_{Pr} \cdot M(\text{Produkt})} \quad \text{mit}$$

n_i (Produkt) =	Stoffmenge des interessierenden Produkts in der Probe i in mmol
$\text{area}\%_i$ (Produkt) =	GC-Flächenprozent des interessierenden Produkts in der Probe i
f_p =	Responsefaktor des interessierenden Produkts gegenüber dem int. Standard
m_i (Standard) =	Masse des zugesetzten internen Standards in der Probe i in mg
V_{Mk} =	Volumen des Maßkolbens in ml (hier 25 ml)
k_i =	oben erläuteter Korrekturfaktor
$\text{area}\%_i$ (Standard) =	GC-Flächenprozent des internen Standards in der Probe i
V_{Pr} =	Volumen des Probenäquivalents in ml (hier 1 ml)
M (Produkt) =	Molmasse des interessierenden Produkts in g / mol

Die Berechnung der unten aufgeführten Quantifizierungs-Kenngrößen erfolgt danach auf der Basis von Mittelwerten der in den Einzelproben gemessenen Stoffmengen: n (Produkt) = \overline{n}_i (Produkt).

- Ausbeute = n (Produkt, GC) / n (Kohlenwasserstoff, beladen)
- Umsatz = Σn (Produkte, GC) / n (Kohlenwasserstoff, beladen)^{iv}
- Selektivität = n (Produkt, GC) / Σn (Produkte, GC)
- Wiederfindungsrate = Σn (Kohlenwasserstoff + Produkte, GC) / n (Kohlenwasserstoff, beladen)

Durch diese Analysenmethodik sind insbesondere verlässliche Ausbeute-Angaben zugänglich. Die restlichen angegebenen Kenngrößen sind von der Wahl zutreffender Responsefaktoren – auch nicht-aufgeklärter Reaktionsprodukte – abhängig. Alle hier berücksichtigten Responsefaktoren sind der Tabelle 5 in Abschnitt 1.1 zu entnehmen.

5.5.1.5 GC-MS-Charakterisierung der Oxidationsprodukte

Die verwendeten GC-Messbedingungen sind der Tabelle 9 in Abschnitt 5.2.2 zu entnehmen.

Tabelle 14. Oxidation von Cyclooctan / Cyclooctanon / Cyclooctanol

Verbindung	Nr.	t_R / min	MS-Daten (EI)	Anmerkungen
			{m/z} =	
Cyclooctan	1	3.9	112 [B, M ⁺], 97 [18%, (C ₇ H ₁₃) ⁺], 83 [84%, (C ₆ H ₁₁) ⁺], 70 [91%, (C ₅ H ₁₀) ⁺], 69 [90%, (C ₃ H ₉) ⁺], 56 [66%, (C ₄ H ₈) ⁺], 55 [69%, (C ₄ H ₇) ⁺], 41 [93%, (C ₃ H ₅) ⁺]	Edukt
Cyclooctanon	4	7.2	126 [11%, M ⁺], 111 [7%, (C ₇ H ₁₃ O) ⁺], 98 [79%, (M ⁺ - CO)], 83 [39%, (C ₆ H ₁₁) ⁺], 69 [29%, (C ₅ H ₉) ⁺], 55 [B, (C ₃ H ₃ O) ⁺], 41 [61%, (C ₃ H ₅) ⁺]	nachgewiesen durch MS-Datenbank

^{iv} Dieses Umsatz-Berechnungs-Verfahren charakterisiert ausschließlich die Umsetzung in GC-erfassbare Oxigenate. Ein alternativer Ansatz liegt in der Berechnung des Umsatzes nach „Alkan vorhanden“ / „Alkan beladen“. Durch die unterschiedlichen Wiederfindungsraten, die im wesentlichen aus unterschiedlichen Kondensationsgraden im Entspannungsprozess herrühren dürften, werden damit allerdings wenig systematische Werte erhalten, was sich insbesondere für die Vergleichsstudien mit Cyclooctan als Substrat problematisch verhält. Durch das angewendete Verfahren bleibt eine auf Totaloxidation beruhende Nichterfassung unberücksichtigt. Diese erscheint jedoch zumindest bei den untersuchten Alkanen mit C-Zahlen ≥ 6 als wenig wahrscheinlich.

Cyclooctanol	5	7.7	110 [4%, (M ⁺ -H ₂ O)], 95 [14%, (M ⁺ -CH ₃ O)], 82 [34%, (M ⁺ -C ₂ H ₆ O)], 81 (34%), 68 (43%), 67 (44%), 57 [B, (C ₃ H ₅ O) ⁺], 41 [45%, (C ₃ H ₅) ⁺]	nachgewiesen durch MS-Datenbank; Molekulargewicht mit CI bestimmt.
9-Oxabicyclo-(3.3.1)nonanol	15	9.0	142 [19%, M ⁺], 124 [21%, (M ⁺ -H ₂ O)], 114 [34%, (M ⁺ -CO)], 96 [39%, (M ⁺ -C ₂ H ₆ O)], 82 [24%, (M ⁺ -C ₂ H ₄ O ₂)], 73 [36%, (C ₄ H ₉ O) ⁺], 68 (63%), 60 [66%, (C ₂ H ₄ O ₂) ⁺], 55 [B, (C ₃ H ₃ O) ⁺], 41, [43%, (C ₃ H ₅) ⁺]	nachgewiesen durch NMR-Spektroskopie der isolierten Verbindung
1,5-Cyclooctadion	39	9.4	140 [18%, M ⁺], 112 [48%, (M ⁺ -CO)], 97 (75%) 83 (71%), 69 (77%), 55 [B, (C ₃ H ₃ O) ⁺], 42 [B, (C ₂ H ₂ O) ⁺]	eigene Auswertung / Analogieschluss
1,4-Cyclooctadion	14	9.6	140 [12%, M ⁺], 122 [4%, (M ⁺ -H ₂ O)], 111 (79%), 98 (57%), 83 (34%), 67 (21%), 55 [B, (C ₃ H ₃ O) ⁺], 41 [39%, (C ₃ H ₅) ⁺]	nachgewiesen durch MS-Datenbank
1,3-Cyclooctadion	n.b.	11.3	140 [20%, M ⁺], 112 [53%, (M ⁺ -CO)], 84 (B), 55 [80%, (C ₃ H ₃ O) ⁺], 42 [68%, (C ₂ H ₂ O) ⁺]	Vorschlag 1 der MS-Datenbank
Korksäure	16	16.7	138 (68%), 110 (23%), 97 (82%), 73 (51%), 69 (B), 60 [73%, (C ₂ H ₄ O ₂) ⁺], 54 (91%), 41 [74%, (C ₃ H ₅) ⁺]	nachgewiesen durch MS-Datenbank; Molekulargewicht mit CI bestimmt.

Tabelle 15. Oxidation von Adamantan

Verbindung	Nr.	t _R / min	MS-Daten (EI) {m/z} =	Anmerkungen
Adamantan	20	6.8	nicht vermessen	Edukt
Adamantan-1-ol	22	10.2	152 [21%, M ⁺], 109 (5%), 95 [B, (M ⁺ -C ₃ H ₅ O)], 77 (7%), 67 (5%), 55 (4%), 41 [8%, (C ₃ H ₅) ⁺]	nachgewiesen durch MS-Datenbank
Adamantan-2-on	21	11.5	150 [81%, M ⁺], 117 [19%, (M ⁺ -CH ₃ O)], 104 (13%), 93 (22%), 91 (22%), 79 (B), 67 (18%), 53 (13%), 41 [25%, (C ₃ H ₅) ⁺]	nachgewiesen durch MS-Datenbank
Adamantan-1,3-diol	23	13.7	168 [12%, M ⁺], 150 [3%, (M ⁺ -H ₂ O)], 111 (B), 95 (15%), 79 (3%), 67 (4%), 55 (7%), 43 [14%, (C ₂ H ₃ O) ⁺]	nachgewiesen durch MS-Datenbank

Tabelle 16. Oxidation von *n*-Butan^v

Verbindung	Nr.	t _R / min	MS-Daten (EI) {m/z} =	Anmerkungen
<i>n</i> -Butan	24	3.4	58 [10%, M ⁺], 43 [B, (M ⁺ -CH ₃)]	nachgewiesen durch MS-Datenbank
Butan-2-on	25	4.3	72 [26%, M ⁺], 57 [8%, (M ⁺ -CH ₃)], 43 [B, (C ₂ H ₃ O) ⁺]	nachgewiesen durch MS-Datenbank

^v Aufgrund der hohen Flüchtigkeit des Substrats und der Oxidationsprodukte wird beim Entspannungsprozess der Gasstrom direkt in eine -50 °C kalte Diethyletherphase geleitet. Der Gasraum ist mit einem Rückflusskühler breiten Querschnitts versehen, welcher auf -50 °C temperiert ist und am Ende zur Produktsammlung mit Diethylether gespült wird.

Tabelle 17. Oxidation von Cyclohexan

Verbindung	Nr.	t_R / min	MS-Daten (EI)	Anmerkungen
			{m/z} =	
Cyclohexan	26	4.3	84 [65%, M^+], 69 (28%), 56 [B, $(C_4H_8)^+$], 41 [61%, $(C_3H_5)^+$]	Edukt
Cyclohexanol	28	11.1	100 [1%, M^+], 82 [44%, $(M^+ - H_2O)$], 71 [17%, $(C_5H_{11})^+$], 67 (32%), 57 [B, $(C_4H_9)^+$], 44 [26% $(C_2H_4O)^+$], 42 [25%, $(C_3H_5)^+$]	nachgewiesen durch MS-Datenbank
Cyclohexanon	27	11.6	98 [41%, M^+], 83 [9%, $(M^+ - CH_3)$], 69 [27%, $(C_4H_5O)^+$], 55 [B, $(C_3H_3O)^+$], 42 [75%, $(C_3H_5)^+$]	nachgewiesen durch MS-Datenbank
ϵ -Caprolacton	29	22.0	114 [10%, M^+], 84 [24%, $(M^+ - CH_2O)$], 70 (15%), 55 [B, $(C_3H_3O)^+$], 42 [91%, $(C_3H_5)^+$]	nachgewiesen durch MS-Datenbank

Tabelle 18. Oxidation von Cyclododecan

Verbindung	Nr.	t_R / min	MS-Daten (EI)	Anmerkungen
			{m/z} =	
Cyclododecan	30	16.1	168 [8%, M^+], 140 [10%, $(C_{10}H_{20})^+$], 125 [11%, $(C_9H_{17})^+$], 111 [30%, $(C_8H_{15})^+$], 97 [55%, $(C_7H_{13})^+$], 83 [75%, $(C_6H_{11})^+$], 69 [87%, $(C_5H_9)^+$], 55 [B, $(C_4H_7)^+$], 41 [78%, $(C_3H_5)^+$]	Edukt
Cyclododecanon	31	20.5	182 [14%, M^+], 139 [11%, $(M^+ - C_2H_3O)$], 125 [22%, $(C_9H_{17})^+$], 111 [34%, $(C_8H_{15})^+$], 98 [49%, $(C_7H_{14})^+$], 84 [35%, $(C_6H_{12})^+$], 82 (35%), 71 [71%, $(C_5H_{11})^+$], 58 [68%, $(C_3H_6O)^+$], 55 [B, $(C_4H_7)^+$], 41 [77%, $(C_3H_5)^+$]	nachgewiesen durch MS-Datenbank
Cyclododecanol	32	21.2	166 [4%, $(M^+ - H_2O)$], 138 [7%, $(C_{10}H_{18})^+$], 124 [9%, $(C_9H_{16})^+$], 109 [21%, $(C_8H_{13})^+$], 96 [50%, $(C_7H_{12})^+$], 82 [B, $(C_6H_{10})^+$], 67 (79%), 55 [98%, $(C_4H_7)^+$], 41 [67%, $(C_3H_5)^+$]	nachgewiesen durch MS-Datenbank

Tabelle 19. Oxidation von Ethylbenzol

Verbindung	Nr.	t_R / min	MS-Daten (EI)	Anmerkungen
			{m/z} =	
Ethylbenzol	33	7.6	nicht vermessen	Edukt
1-Phenyl-ethanol	35	12.3	122 [27%, M^+], 107 [B, $(M^+ - CH_3)$], 91 [4%, $(C_7H_7)^+$], 79 [95%, $M^+ - C_2H_3O$], 77 [57%, $(C_6H_5)^+$], 51 [26%, $(C_4H_3)^+$], 43 [36%, $(C_2H_3O)^+$]	nachgewiesen durch MS-Datenbank
Acetophenon	34	12.5	120 [26%, M^+], 105 [B, $(M^+ - CH_3)$], 91 [2%, $(C_7H_7)^+$], 77 [76%, $(C_6H_5)^+$], 51 [27%, $(C_4H_3)^+$], 43 [12%, $(C_2H_3O)^+$]	nachgewiesen durch MS-Datenbank

Tabelle 20. Oxidation von Cumol

Verbindung	Nr.	t_R / min	MS-Daten (EI)		Anmerkungen
			{m/z} =		
Cumol	36	6.0	120 [33%, M^+], 105 [B, $(C_8H_9)^+$], 91 [6%, $(C_7H_7)^+$], 77 [14%, $(C_6H_5)^+$], 51 [9%, $(C_4H_3)^+$]		Edukt
2-Phenyl-propen	n.b.	7.3	118 [B, M^+], 103 [54%, (M^+-CH_3)], 91 [20%, $(C_7H_7)^+$], 78 [32%, $(C_6H_6)^+$], 77 [23%, $(C_6H_5)^+$], 58 [17%, $(C_3H_6O)^+$], 51 [18%, $(C_4H_3)^+$]		nachgewiesen durch MS-Datenbank
Acetophenon	34	5.2	120 [28%, M^+], 105 [B, $(C_7H_5O)^+$], 91 [2%, $(C_7H_7)^+$], 77 [75%, $(C_6H_5)^+$], 51 [24%, $(C_4H_3)^+$], 43 [12%, $(C_2H_3O)^+$]		nachgewiesen durch MS-Datenbank
2-Phenyl-propan-2-ol	37	9.9	136 [3%, M^+], 121 [71%, (M^+-CH_3)], 103 [10%, $(C_8H_7)^+$], 91 [10%, $(C_7H_7)^+$], 77 [18%, $(C_6H_5)^+$], 51 [12%, $(C_4H_3)^+$], 43 [B, $(C_2H_3O)^+$]		Vorschlag 1 der MS-Datenbank
(1-Methoxy-1-methyl-ethyl)-benzen	n.b.	10.0	150, [$<1\%$, M^+], 135 [B, (M^+-CH_3)], 119 [15%, (M^+-CH_3O)], 103 [9%, $(C_8H_7)^+$], 91 [23%, $(C_7H_7)^+$], 77 [17%, $(C_6H_5)^+$], 51 [7%, $(C_4H_3)^+$], 43 [33%, $(C_2H_3O)^+$]		nachgewiesen durch MS-Datenbank
1-Methyl-1-phenyl-ethylacetat	38	13.9	178 [6%, M^+], 136 [29%, $(M^+-C_2H_4O)$], 118 [B, $(M^+-C_2H_4O_2)$], 103 [53%, $(C_8H_7)^+$], 91 [45%, $(C_7H_7)^+$], 78 [36%, $(C_6H_6)^+$], 77 [36%, $(C_6H_5)^+$], 58 [13%, $(C_3H_6O)^+$], 51 [24%, $(C_4H_3)^+$], 43 [33%, $(C_2H_3O)^+$]		Vorschlag 1 der MS-Datenbank

5.5.1.6 Iodometrische Bestimmung des Peroxidgehalts

5.5.1.6.1 Herstellung der Reagenzlösung

Unter Sauerstoff-freien Bedingungen werden 22.0 g Natriumiodid in 100 ml Isopropanol unter Rückfluss eine Stunde erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Nach Filtration erhält man eine klare, meist leicht gelblich gefärbte Reagenzlösung; Letzteres ist auf Spuren gelösten Iods zurückzuführen.

5.5.1.6.2 Probenpräparation und Titration

In einen 100 ml Einhalskolben mit Teflon-beschichtetem Magnetrührkern wird 5 ml Isopropanol gegeben, welches zuvor unter Argon-Atmosphäre destilliert wurde. 20 ml der Probenlösung aus dem 25 ml-Maßkolben werden mit Hilfe einer Maßpipette zugegeben und mit ca. 2.5 ml der Reagenzlösung versetzt. Anschließend wird dieses Gemisch unter Argonatmosphäre 5 min zum Sieden erhitzt. Hierbei färbt sich das Reaktionsgemisch zumeist intensiv rot. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Lösung mit 20 ml unter Argonatmosphäre destilliertem, entionisiertem Wasser versetzt und gegen 0.1000 molare Thiosulfatlösung der Firma Merck, unter Verwendung einer 5 ml-Bürette mit einer Auflösung von 0.01 ml, titriert.

5.5.1.6.3 Berechnung des Peroxogehalts

Die Berechnung des Peroxogehalts erfolgt durch folgende Gleichung:

$$n(\text{Peroxogehalt}) = \frac{V(\text{Thiosulfatlösung}) \cdot c(\text{Thiosulfatlösung}) \cdot V(\text{Maßkolben})}{V(\text{Probe}) \cdot 2}$$

Die „2“ im Nenner ist ein Stöchiometriefaktor: 1 mol Persäure wird durch 2 mol Iodidionen reduziert. Das entstehende Iod wird durch 2 mol Natriumthiosulfat reduziert. Vor jeder Messreihe wird der Blindwert einer Reagenzien-haltigen, aber Produkt-freien Lösung bestimmt, mit der eine analoge Probenvorbereitung durchgeführt wird. Die ermittelten Probengehalte werden dann um diesen Wert korrigiert.

5.5.2 Steigerung der Cyclooctanon-Ausbeute mit Hilfe der 3D-Simplex-Optimierung

5.5.2.1 Beschreibung der Methodik

Als Zielgröße Z der Optimierung wird eine maximale Cyclooctanon-Ausbeute festgelegt. Als Faktoren werden die CO_2 -Dichte, das molare Verhältnis von Sauerstoff gegenüber dem Cyclooctan und die Reaktionstemperatur gewählt:

$$Z = f[\rho(\text{CO}_2), N(\text{O}_2), t]$$

Konstanten:

- Reaktor des Typs 2
- $V(\text{Cyclooctan}) = 6.6_5 \text{ ml}$ (5.5_6 g , 49.5 mmol)
- $V(\text{Acetaldehyd}) = 5.5_9 \text{ ml}$ (4.3_6 g , 99.0 mmol)
- Rührgeschwindigkeit: 1400 U/min
- t_r : Plateaubildung der Bandenintensität bei 1721 cm^{-1} im zeitaufgelösten online-IR-Spektrum

Anfangsbedingungen (Punkt 1 des Start-Simplex) und Intervalle der Faktoren:

- $\rho(\text{CO}_2) = 0.59_5 \text{ g ml}^{-1}$; $\Delta\rho = 0.05 \text{ g ml}^{-1}$
- $N(\text{Sauerstoff}) : N(\text{Cyclooctan}) = 2.4 : 1$; $\Delta N(\text{Sauerstoff}) = 0.4 \text{ Äquivalente}$
- $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$

Ein Simplex ist ein geometrisches Gebilde für Versuchspunkte, deren Anzahl um 1 höher ist als die Anzahl der Faktoren (Variablen). Aus dem hier zugrunde gelegten 3-dimensionalen Simplex resultiert ein Tetraeder. Mit Hilfe der kodierten Faktorwerte (kF):

Tabelle 21. kF-Werte der 3D-Simplex-Optimierung

Versuchspunkt	kF für		
	ρ (CO ₂)	N (O ₂)	T
2	1	0	0
3	0.50	0.87	0
4	0.50	0.29	0.82

sowie der Berechnungsformel:

$$X_i = X_0 + (kF \cdot \Delta X)$$

und der oben angegebenen Intervalle ergeben sich die Punkte 2, 3 und 4 des Tetraeders wie folgt:

Tabelle 22. Versuchspunkte 2, 3 und 4 des Start-Simplex

Versuchspunkt	ρ (CO ₂)	N (O ₂)	T
	/ g ml ⁻¹		/ °C
2	0.64 ₅	2.4	40
3	0.62	2.7 ₅	40
4	0.62	2.5	44

Nach Durchführung der Versuche des Startsimplexes werden die 4 Versuche entsprechend der Zielgröße nach dem besten (a), dem zweitbesten (b), dem drittbesten (c) und dem schlechtesten (d) Wert sortiert. Anschließend erfolgt die Berechnung des Schwerpunkts der drei besten Versuchspunkte nach:

$$\vec{S}_{a,b,c} = \frac{1}{3} \cdot (\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})$$

Der neue Versuchspunkt X_{neu} wird nun durch eine Punktspiegelung des schlechtesten Punkts (d) an dem Schwerpunkt (S) der drei besten Versuchspunkte erhalten:

$$\vec{X}_{\text{neu}} = 2 \cdot \vec{S}_{a,b,c} - \vec{d}$$

Der Versuch unter den neuen Versuchsbedingungen X_{neu} wird durchgeführt, die Punkte a, b, c und X_{neu} – wie oben beschrieben – sortiert und die Prozedur analog fortgesetzt. Zur Erhaltung der Tetraedersphäre erfolgt die Berechnung neuer Versuchspunkte an den Sollwerten der Experimente. Diese unterscheiden sich meist nur sehr geringfügig von den Istwerten.

5.5.2.2 Numerische Darstellung der Optimierung

Die folgende Tabelle enthält die experimentellen Ist-Größen sowie die gewonnenen Ergebnisse, auf deren Basis die Simplex-Optimierung durchgeführt worden ist:

Tabelle 23. Numerische Darstellung der 3D-Simplex-Optimierung

Versuchspunkt	ρ (CO ₂) / g ml ⁻¹	N (O ₂)	T / °C	Ausbeute	Sortierung
1	0.59	2.4	40	6.2%	
2	0.64	2.4	40	5.7%	
3	0.61 ₅	2.7 ₅	40	5.5%	
4	0.62 ₅	2.5	44	6.0%	1>4>2>3
5	0.62	2.0 ₅	43	6.1%	1>5>4>2
6	0.57 ₅	2.2	45	6.7%	6>1>5>4
7*	0.57 ₅	2.0	55	7.1%	

* Experiment ist nicht Bestandteil des statistischen Optimierungsverfahrens, ist jedoch aufgrund der ähnlichen Reaktionsbedingungen in Abbildung 22, Abschnitt 3.9 mit aufgeführt.

5.5.3 Versuche unter Anwendung spezieller Methodiken

5.5.3.1 Durchführung der Cyclooctan-Oxidation unter Zudosierung des Acetaldehyds mit Hilfe einer HPLC-Pumpe

Anstelle der Verwendung einer Dosiereinheit erfolgt die Zugabe des Acetaldehyds durch eine *Gilson* HPLC-Pumpe des Typs 303 mit einem 10 SC-Pumpenkopf. Die exakt zugegebene Menge an Acetaldehyd wird mit Hilfe einer 5 ml-Bürette (Auflösung 0.01 ml) kontrolliert, die unter Argon-Überdruck steht und über einen Teflonschlauch mit der HPLC-Pumpe luftblasen-frei verbunden ist. Der Verdampfungsverlust des Acetaldehyds gegen die anliegende Argonatmosphäre wurde zuvor über einen 3-stündigen Zeitraum zu 0.02 ml / h ermittelt und die Dosierung entsprechend korrigiert. Der Pumpenausgang wird mit einer 1/16''-Kapillare versehen, der Pump-Prozess gestartet und erst bei vollständiger Füllung des Pumpenkopfs und der Kapillare wird letztere mit dem an den Autoklavendeckel angebrachten *Swagelok*-Nadelventil verbunden. Der hierbei „überlaufende“ Acetaldehyd wird mit einem Tuch aufgefangen, um den direkten Kontakt mit der heißen Reaktoroberfläche (T = 70 °C) zu vermeiden (Flammpunkt -27 °C, Zündtemperatur 140 °C). Nach Aufbau des Drucks wird der Aldehyd in der Bürette aufgefüllt, das Startvolumen notiert, das Nadelventil geöffnet und 200 mol% Aldehyd über einen Zeitraum von 5 h in 0.06 ml Äquivalenten zudosiert. Die Zugabe wird beendet und weitere 5h bei 70 °C gerührt. Anschließend erfolgt die Aufarbeitung analog der unter Abschnitt 5.5.1.3 beschriebenen Vorgehensweise.

5.5.3.2 Durchführung der Cyclooctan-/Cyclooctanol-Oxidation mit Peressigsäure

In einen Reaktor des Typs 1 werden 15 mmol Substrat eingebracht und die Dosiereinheit mit 30 mmol 40%iger Peressigsäure (in Essigsäure) gefüllt. Der Autoklav wird mit 39 g CO₂ beladen und unter kontinuierlichem Rühren auf 42 °C erhitzt. Beim Erreichen des Temperaturgleichgewichts wird die

Peressigsäurelösung per Diffusion über das Nadelventil zudosiert (t_0) und nach einer Reaktionszeit von 45 h – analog der unter Abschnitt 5.5.1.3 beschriebenen Methodik – aufgearbeitet.

5.5.3.3 Durchführung der Cyclooctan-Oxidation unter Zusatz von Ethylen

Das *ReactIR*-System stand zu diesem Zeitpunkt nicht zur Verfügung, weshalb die Reaktion in einem Reaktor des Typs 1 durchgeführt wurde: 3.6 ml Cyclooctan (26.7 mmol) und 6 bar Ethylen (ca. 55 mmol) werden in den Reaktor eingebracht und die Dosiereinheit mit 2.35 g Acetaldehyd (53.4 mmol) gefüllt. Der Autoklav wird mit 34 g CO₂ beladen und anschließend 57 mmol Sauerstoff aufgepresst. Unter kontinuierlichem Rühren erhitzt man auf 70 °C und dosiert beim Erreichen des Temperaturgleichgewichts den Aldehyd langsam über das Nadelventil (~45°-Öffnung) der Dosiereinheit in den Reaktor zu (t_0). Nach einer Reaktionszeit von 10 h wird analog der unter Abschnitt 5.5.1.3 beschriebenen Vorgehensweise aufgearbeitet.

5.5.3.4 Durchführung der Cyclooctan-Oxidation unter Zusatz von NHPI oder NHSI

In einen Reaktor des Typs 1 wird – im Falle der Verwendung – zuerst 5 g eines aktivierten Molsiebs der Porenweite 3 Å eingebracht und anschließend entweder 2 oder 10 mol% *N*-Hydroxyphthalimid (NHPI) oder *N*-Hydroxysuccinimid (NHSI) zugefügt. Nach vorsichtiger Sekurierung erfolgt die Zugabe der weiteren Reagenzien und die Reaktionsführung auf die unter Abschnitt 5.5.1 beschriebene Weise. Bei der Aufarbeitung werden die zumeist erhaltenen Suspensionen zusätzlich filtriert und der Filtrückstand mehrfach gespült. Die gewonnene klare Lösung wird analytisch vermessen.

5.5.4 Verwendete Arbeitsmethodiken zur Aufnahme von Reaktionsprofilen

Alle durchgeführten Experimente zur Aufnahme von Reaktionsprofilen erfolgen unter Konstanthaltung folgender Reaktionsparameter:

- $N(\text{Cyclooctan}) : N(\text{O}_2) : N(\text{Acetaldehyd}) = 1 : 2.1 : 2.0$ (bei $t = 0$)
- $c_0(\text{Cyclooctan}) = 0.056 \text{ mmol / ml Reaktorvolumen}$
- $T = 42 \text{ °C}$
- Rührgeschwindigkeit = 1400 U / min

Ferner erfolgt – im Unterschied zu den vorangegangenen Experimenten – die Sauerstoffzugabe als letztes in den ansonsten vollständig beladenen Reaktor. Eine detaillierte Beschreibung dieser Methodik findet sich im Abschnitt 1.1.

Die Generierung der Reaktionsprofile erfolgt durch die Auftragung der Absorptionsintensität bei 1720 cm⁻¹ als Funktion der Reaktionszeit. Zur besseren Vergleichbarkeit werden die zuvor gemessenen Absorbanzen nach folgender Gleichung normiert:

$$\text{Normierte Absorbanz bei } 1720 \text{ cm}^{-1} = \frac{\text{ABS}(t_i) - \text{ABS}(t_0)}{\text{ABS}_{\text{max}} - \text{ABS}(t_0)}$$

5.5.4.1 Experimente zur Untersuchung des Edelstahl-Einflusses

5.5.4.1.1 Nicht modifizierter Reaktor

In den Reaktor 2 werden im Argon-Gegenstrom 1.55 ± 0.05 ml Cyclooctan (11.5 mmol) eingebracht. Eine Dosiereinheit des Volumens von 1.35 ml wird mit 1.01 ± 0.01 g Acetaldehyd (23 mmol) gefüllt und über eine 6 mm-Kapillare mit einer Länge von etwa 3 cm mit dem Reaktor verbunden. Anschließend erfolgt die Zugabe von 35 ± 0.5 g Kohlendioxid und unter kontinuierlichem Rühren die Erwärmung auf eine Innentemperatur von 42 ± 0.5 °C. Nach Einstellung des Temperaturgleichgewichts wird zunächst der IR-Background aufgenommen. Unmittelbar nach fast vollständiger Öffnung des Nadelventils erfolgt das Starten der online-Reaktionsverfolgung. Die Messzyklen werden derart programmiert, dass während der ersten 300 min im Abstand von 2 min, anschließend alle 5 min jeweils eine Messung durchgeführt wird. Nach Erreichung konstanter Aldehyd-Absorptionen, was nach spätestens 20 min gegeben ist, werden innerhalb von 30 s 24 ± 0.5 mmol Sauerstoff zudosiert und dieser Zeitpunkt als $t = 0$ definiert. Die weitere Vorgehensweise erfolgt analog Abschnitt 5.5.1.3.

5.5.4.1.2 Durchführung der Oxidation im Glaseinsatz

Der Reaktor wird zusätzlich mit einem Duran-Glasbecher versehen, der den Reaktorboden und die Reaktorwandung vollständig bedeckt. Der Außendurchmesser des Glaseinsatzes ist praktisch identisch mit dem Innendurchmesser des Reaktors ($\Delta d \leq 0.3$ mm). Zusätzlich ist in den Glaseinsatz eine Bohrung eingebracht, die die Aufnahme des Temperaturelements erlaubt und vor der Reaktion mit geschmolzenem Polyethylen abgedichtet wird. Die beiden Fenstereinsätze des Autoklaven werden im Reaktorinnenraum mit massiven, eng anliegenden Duran-Glasscheiben ausgefüllt. Die so insgesamt zusätzlich eingebrachten Glasbauteile weisen eine Masse von 84.7 g bei einer Dichte von 2.23 g / ml auf, so dass sich das Reaktorvolumen um 38 ml verringert. Entsprechend werden alle unter Abschnitt 5.5.4.1.1 aufgeführten Soll-Stoffmengen bei dieser Versuchsreihe um den Faktor 0.815 korrigiert.

5.5.4.1.3 Durchführung der Oxidation unter Einbringung von Edelstahl-Raschig-Ringen

Nahezu der gesamte Reaktionsraum wird mit Raschig-Ringen aus V4A-Edelstahl über die Fensterbohrungen seitlich befüllt. Zum Schutz des IR-Sensors vor Verkratzen durch die Raschig-Ringe wird dieser zuvor mit einer siebartigen Stahlkappe aus V4A-Edelstahl versehen, die genügend Durchlässigkeit für flüssige Reaktanden aufweist. Zur Gewährleistung der magnetischen Rührung wird der Rührkern ebenfalls durch einen weiteren Stahleinsatz mit Drahtgeflecht (ebenfalls V4A-Edelstahl) von den Raschig-Ringen abgeschirmt. Die so insgesamt zusätzlich eingebrachten Edelstahlteile weisen eine Masse von 201.3 g bei einer Dichte von 7.98 g / ml auf, so dass sich das Reaktorvolumen um 25 ml verringert. Entsprechend werden alle unter Abschnitt 5.5.4.1.1 aufgeführten Soll-Stoffmengen bei

Durchführung dieses Versuchs um den Faktor 0.878 korrigiert. Zur effizienten Produktgewinnung werden bei der Aufarbeitung die Raschig-Ringe zusätzlich einer kontinuierlichen Heißextraktion über 5 h ausgesetzt.

5.5.4.1.4 Oxidation im Titanautoklaven

Unter Wahl identischer Reaktionsparameter (Korrekturfaktor = 0.137) wird der Reaktor unter Verwendung eines Gummiseptums mit Cyclooctan und Acetaldehyd gefüllt. Anschließend wird CO₂ eingebracht und der Reaktor über Nacht in einem Ölbad auf 42 °C temperiert. Der Sauerstoff wird zudosiert und die Reaktion – analog dem Vergleichsexperiment entsprechend Abschnitt 5.5.4.1.1 – über eine Dauer von 5 h durchgeführt. Zu Sicherstellung einer hohen Wiederfindungsrate wird die flüssige Reaktandphase unter Verwendung eines Septums vor Öffnen des Reaktors mit Diethylether verdünnt.

5.5.4.2 Experimente zur Untersuchung homo- oder heterogener Initiierung

5.5.4.2.1 Gewinnung eines standardmäßigen Rohprodukts / Überprüfung von Produktinhibierungen

Die Reaktion wird analog der in Abschnitt 5.5.4.1.1 beschriebenen Methodik durchgeführt. Anstatt das Rohprodukt nach Gleichgewichtseinstellung zu isolieren, wird der Autoklav lediglich langsam über 18 h entspannt, mit einer äquivalenten Menge an Edukten auf identische Art beladen und die Reaktion erneut durchgeführt. Die nachfolgende Gewinnung des Rohprodukts erfolgt ohne Lösungsmittel-Zugabe. Hierzu wird zunächst das Reaktionsgemisch über eine Glasmembran der Porenweite P4 filtriert und anschließend in seine beiden Phasen getrennt. Die gefärbte, Metallionen-haltige Essigsäure-reiche Phase wird für das nachfolgend beschriebene Anschlussexperiment eingesetzt.

5.5.4.2.2 Überprüfung der homogenen Initiierung

Die Reaktion wird analog der in Abschnitt 5.5.4.1.1 beschriebenen Methodik durchgeführt, allerdings mit dem Unterschied, dass die Dosiereinheit zusätzlich mit 0.20 g (200 µl) der unter Abschnitt 5.5.4.2.1 erwähnten Metallionen-haltigen Essigsäure-reichen Phase beladen wird.

5.5.4.3 Vergleich der Inertgas-Eignung von Kohlendioxid, Stickstoff und Argon

5.5.4.3.1 Oxidationen unter Wahl gleicher Fluid-Dichten

Anstelle der Verwendung von Kohlendioxid wird bei Anwendung der unter Abschnitt 5.5.4.1.1 beschriebenen Methodik entweder 35 g Stickstoff oder 35g Argon in den Reaktor eingebracht. Die Zugabe erfolgt direkt, also ohne die Zuhilfenahme eines Kompressors, was beim Einsatz von Stickstoff eine relativ voll gefüllte Druckgasflasche erfordert: $p(\text{N}_2, 23\text{ °C}) = 153\text{ bar}$, $p(\text{Ar}, 21\text{ °C}) = 100\text{ bar}$. Die anschließende Zudosierung des Acetaldehyds per Diffusion ist bei der Verwendung von Stickstoff oder Argon gegenüber dem analogen Kohlendioxid-Experiment deutlich erschwert und erfordert daher die langdauernde (ca. 12 h) Temperierung der Dosiereinheit auf etwa 70 °C.

5.5.4.3.2 Oxidationen unter Wahl gleicher molarer Verhältnisse

Analog der Versuchsvorschrift unter Abschnitt 5.5.4.3.1 werden 22 g Stickstoff oder 32 g Argon in den Reaktor gepresst. Zur Erhaltung eines hoch aufgelösten Reaktionsprofils werden bei Verwendung von Stickstoff – aufgrund der deutlich schnelleren Reaktion – die Messintervalle auf 1 Messung pro Minute erhöht; hierzu muss die Spektren-Akkumulation 64 Scans verringert werden.

Tabelle 24. Darstellung der erhaltenen Druckniveaus unter Reaktionsbedingungen

Inertgas	Kriterium	$p_{BG} (T = 42 \text{ °C}) / \text{bar}^{[a]}$	$p_0 (T = 42 \text{ °C}) / \text{bar}$
CO ₂	Bezugswert	62 ± 0.5	64.5 ± 1
N ₂	gleiche Dichte	167 ± 3	170 ± 3
Ar	gleiche Dichte	108 ± 1	111 ± 1
N ₂	gleiches molares Verhältnis	99 ± 3	102 ± 3
Ar	gleiches molares Verhältnis	101 ± 2	104 ± 2

[a] Druck am Zeitpunkt der Backgroundaufnahme

5.5.4.3.3 Durchführung der Dew-Point-Messungen

In einen evakuierten Reaktor des Typs 1 werden jeweils 39 g Inertgas ($\rho = 0.17_3 \text{ g ml}^{-1}$) eingebracht und auf 42 °C erwärmt. Es wird mit einer maximalen Rührgeschwindigkeit von 2000 U / min gerührt. Die Zugabe des Acetaldehyds erfolgt durch eine *Gilson* HPLC-Pumpe des Typs 303 mit einem 10 SC Pumpenkopf. Die exakt zugegebene Menge an Acetaldehyd wird mit Hilfe einer 5 ml-Bürette (Auflösung 0.01 ml) kontrolliert, die unter Argon-Überdruck steht und über einen Teflonschlauch mit der HPLC-Pumpe luftblasen-frei verbunden ist. Der Pumpenausgang wird mit einer 1/16“-Kapillare versehen, der Pump-Prozess gestartet und erst bei vollständiger Füllung des Pumpenkopfs und der Kapillare wird letztere mit dem an den Autoklavendeckel angebrachten *Swagelok* Nadelventil unter „Überlaufen“ verbunden. Nach Druckaufbau wird der Aldehyd in der Bürette aufgefüllt, das Startvolumen notiert, das Nadelventil geöffnet und der Aldehyd mit einer Flussrate von 0.3 ml / min in 0.06 ml Äquivalenten zudosiert (Einstellung der HPLC-Pumpe: „300“). Bei der erstmalig beobachteten Kondensation einer flüssigen Phase am Reaktorfenster wird der Pump-Prozess gestoppt und der zudosierte Wert an der Bürette abgelesen.

Literaturverzeichnis

- 1 World Commission on Environment and Development, *Our Common Future*, Oxford University, Oxford, New York, **1987**.
- 2 a) P. Tundo, P. Anastas, D. StC. Black, J. Breen, T. Collins, S. Memoli, J. Miyamoto, M. Poliakoff, W. Tumas, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1207-1228; b) M. Poliakoff, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren, P. T. Anastas, *Science* **2002**, *297*, 807-810; c) J. M. DeSimone, *Science* **2002**, *297*, 798-803.
- 3 P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- 4 a) W. Leitner, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 746-756; b) W. Leitner, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 32-38.
- 5 S. L. Wells, J. M. DeSimone, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 534-544.
- 6 S. A. Cretté, J. M. DeSimone, *Nachr. Chem.* **2001**, *49*, 462-466.
- 7 E. K. Wilson, *Chem. Eng. News* **2000**, December 18, 34-36.
- 8 M. McCoy, *Chem. Eng. News* **2001**, September 17, 10.
- 9 K. Zosel, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 748-755.
- 10 A. D. McNaught (Hrsg.), *Compendium of Chemical Terminology, IUPAC Recommendations*, Blackwell Science Ltd., Oxford, **1997**
- 11 P. G. Jessop, W. Leitner (Hrsg.), *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- 12 M. Poliakoff, M. W. George, S. M. Howdle, in: *Chemistry Under Extreme or Non-Classical Conditions* (Hrsg.: R. van Eldik, C. D. Hubbard), Wiley Spektrum Akademischer Verlag co-publication, New York, **1997**, 189-218.
- 13 W. Leitner, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *206*, 107-132.
- 14 P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 475-493.
- 15 J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *The solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold, New York, **1950**.
- 16 z. B.: J. Engelvaart, *SF-SolverTM*, Isco, Inc. **1997**.
- 17 S. C. Tucker, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 391-418.
- 18 S. Pandey, M. A. Kane, G. A. Baker, F. V. Bright, A. Fürstner, G. Seidel, W. Leitner, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1820-1832.
- 19 M. A. McHugh, V.J. Krukonis, *Supercritical Fluid Extraction, Principles and Practice*, Butterworth-Heinemann, Stoneham, MA, **1993**.
- 20 A. Fürstner, L. Ackermann, K. Beck, H. Hori, D. Koch, K. Langemann, M. Liebl, C. Six, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9000-9006.
- 21 P. G. Jessop, *Topics in Catalysis* **1998**, *5*, 95, modifiziert.
- 22 S. Topham, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, **1986**, Vol A5, 165-183.

- 23 CRC, *Handbook of Chemistry and Physics*, 77th Edition, **1996-1997**, 8/100.
- 24 W. J. Schmitt, R. C. Reid, *J. Chem. Eng. Data* **1986**, 31, 204-212.
- 25 W. J. Schmitt, R. C. Reid, *Chem. Eng. Comm.* **1988**, 64, 155-176.
- 26 T. Sarbu, T. Styranec, E. J. Beckman, *Nature* **2000**, 405, 165-168.
- 27 J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young, J. M. Simone, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 543-563.
- 28 S. Kainz, D. Koch, W. Baumann, W. Leitner, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1699-1701.
- 29 J. A. Darr, M. Poliakoff, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 495-541.
- 30 R. T. Baker, W. Tumas, *Science* **1999**, 284, 1477-1479.
- 31 K. E. O'Shea, K. M. Kirmse, M. A. Fox, K. P. Johnston, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7863-7867.
- 32 D. A. Morgenstern, R. M. LeLacheur, D. K. Morita, S. L. Borkowsky, S. Feng, G. H. Brown, L. Luan, M. F. Gross, M. J. Burk, W. Tumas in: *Green Chemistry, ACS Symp. Ser. 626* (Hrsg.: P. T. Anastas, T. C. Williamson), American Chemical Society, Washington DC, **1996**, 132-151.
- 33 E. R. Birnbaum, R. M. Le Lacheur, A. C. Horton, W. Tumas, *J. Mol. Cat. A: Chemical* **1999**, 139, 11-24.
- 34 T. Mukaiyama, T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 17-35.
- 35 J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), *RÖMPP Chemie Lexikon*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1999**, S. 1002, 2647 und 3427f.
- 36 A. Echte, *Handbuch der Technischen Polymerchemie*, VCH Weinheim, **1993**, 506-509.
- 37 K. Weissermehl, H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, VCH Weinheim **1997**, S. 162 und 276.
- 38 N. Kihara, N. Hara, T. Endo, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6198-7002.
- 39 T. Iwasaki, N. Kihara, T. Endo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, 73, 713-719.
- 40 T. Yano, H. Matsui, T. Koike, H. Ishiguro, H. Fujihara, M. Yoshihara, T. Maeshima, *Chem. Commun.* **1997**, 1129-1130.
- 41 K. Yamaguchi, K. Ebitani, T. Yoshida, H. Yoshida, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4526-4527.
- 42 H. Kawanami, Y. Ikushima, *Chem. Commun.* **2000**, 2089-2090.
- 43 M. Sone, A. Inui, K. J. Anjo, T. Sako, T. Sugeta, K. Otake, C. Kamizawa, in *Proceedings of the 6th Meeting on Supercritical Fluids*, Nottingham, UK, **1999**, 215-220.
- 44 M. Tu, R. J. Davis, *J. Cat.* **2001**, 199, 85-91.
- 45 J. Peng, Y. Deng, *New J. Chem.* **2001**, 25, 639-641.
- 46 H. Kawanami, A. Sasaki, K. Matsui, Y. Ikushima, *Chem. Commun.* **2003**, 896-897.
- 47 R. L. Paddock, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11498-11499.
- 48 L.-N. He, H. Yasuda, T. Sakakura, *Green Chemistry* **2003**, 5, 92-94.
- 49 R. A. Gross, B. Kalra, *Science* **2002**, 297, 803-807.

- 50 S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Makrom. Chem.* **1969**, *130*, 210-220.
- 51 S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, Y. Yokoo, *Makrom. Chem.* **1971**, *143*, 97-104.
- 52 E. Beckman, *Science* **1999**, *283*, 946-947.
- 53 D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7577-7579.
- 54 E. Beckman, M. Super, E. Berluche, C. Costello, *Macromolecules* **1997**, *30*, 368-372.
- 55 M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11018-11019.
- 56 K. Nozaki, K. Nakano, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11008-11009.
- 57 M. Cheng, N. A. Darling, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Chem. Commun.* **2000**, 2007-2008.
- 58 D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, G. E. Struck, M. S. Zimmer, S. A. Niezgodna, P. Rainey, J. B. Robertson, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 107-116.
- 59 E. Beckman, T. Sârbu, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6904-6912.
- 60 M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738-8749.
- 61 D. J. Darensbourg, M. S. Zimmer, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2137-2140.
- 62 D. J. Darensbourg, M. J. Adams, J. C. Yarbrough, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6543-6544.
- 63 D. J. Darensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, *Inorg. Chem.* **2001**, *41*, 973-980.
- 64 A. M. Sakharov, V. V. Il'in, V. V. Rusak, Z. N. Nysenko, S. A. Klimov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2002**, *51*, 1451-1454.
- 65 D. J. Darensbourg, S. J. Lewis, J. L. Rodgers, J. C. Yarbrough, *Inorg. Chem.* **2002**, *42*, 581-589.
- 66 C. Koning, J. Wildeson, R. Parton, B. Plum, P. Steeman, D. J. Darensbourg, *Polymer* **2001**, *42*, 3995-4004.
- 67 K. Nakano, K. Nozaki, T. Hiyama, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6325-6332.
- 68 S. Mang, A. I. Cooper, M. E. Colclough, N. Chauhan, A. B. Holmes, *Macromolecules* **2000**, *33*, 303-308.
- 69 T.-J. Hsu, C.-S. Tan, *Polymer* **2001**, *42*, 5143-5150.
- 70 L. M. Stamp, S. A. Mang, A. B. Holmes, K. A. Knights, Y. R. de Miguel, I. F. McConvey, *Chem. Commun.* **2001**, 2502-2503.
- 71 D. J. Darensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12487-12496.
- 72 D. J. Darensbourg, J. C. Yarbrough, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6335-6342.
- 73 F. Loeker, W. Leitner, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2011-1015.
- 74 F. Loeker, *Oxidationen von Olefinen in überkritischem Kohlendioxid*, Dissertation am MPI für Kohlenforschung, Mülheim / Ruhr, Germany, **2000**.
- 75 N. Tanchoux, W. Leitner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 76 K. Yoruzu, T. Takai, T. Yamada, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 2195-2002.

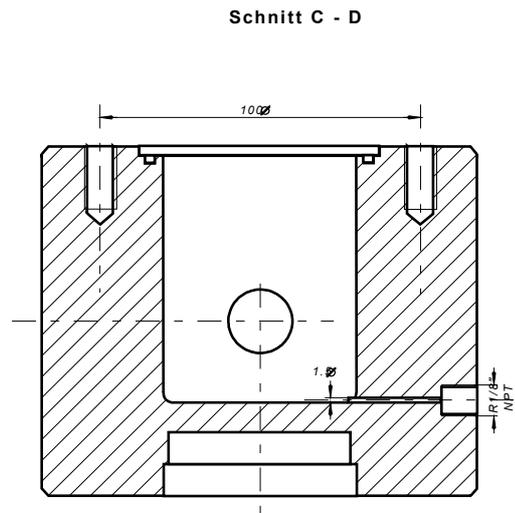
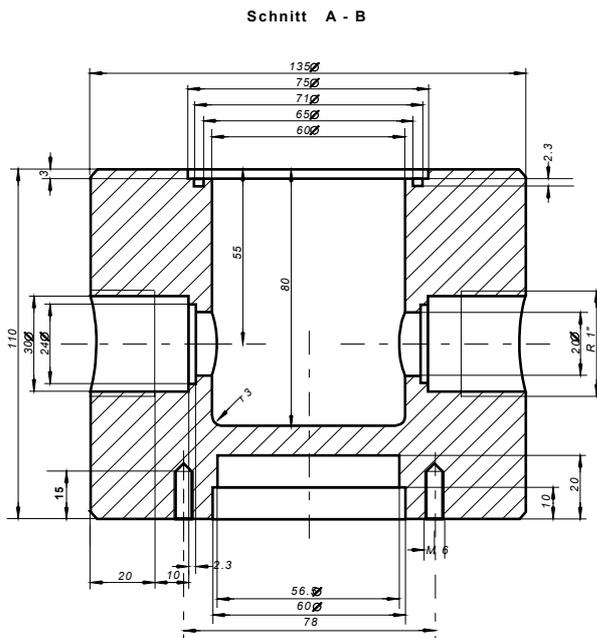
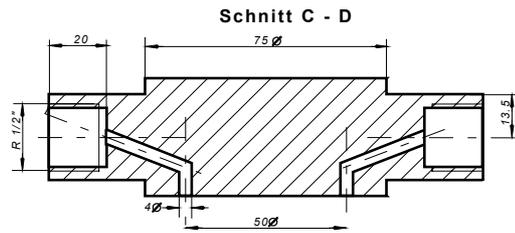
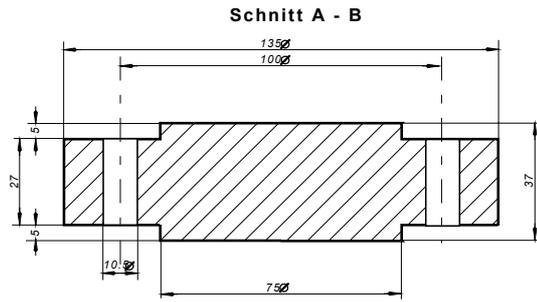
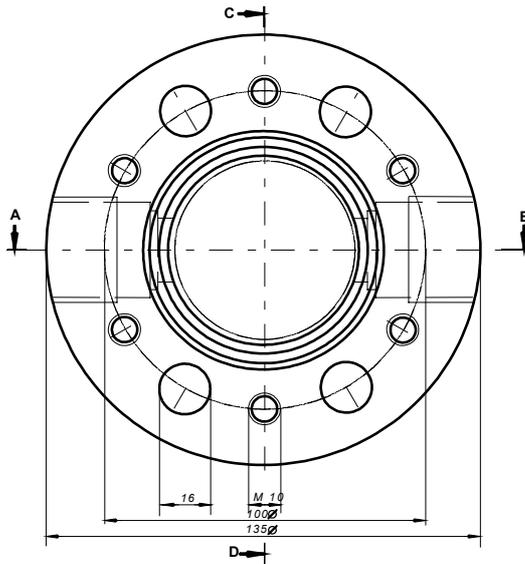
- 77 M. Kunert, M. Bräuer, O. Klobes, H. Görls, E. Dinjus, E. Anders, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1803-1809.
- 78 E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421-431.
- 79 K. Weissermehl, H.-J. Arpe, *Industrielle organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1994**, 8-11.
- 80 H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Hirzel Verlag **1991**, 84-92.
- 81 U. Onken, A. Behr, *Chemische Prozesskunde - Lehrbuch der Technischen Chemie Band 3*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1996**, 214-254.
- 82 a) A. K. Suresh, M. M. Sharma, T. Sridhar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3958-3997; b) H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953-996.
- 83 a) J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. G. Bell, *Nature* **1999**, *398*, 227-230; b) J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. G. Bell, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 191-200.
- 84 A. Bielański, J. Haber, *Oxygen in Catalysis*, Marcel Deller Inc., **1991**, 131.
- 85 N. Wiberg, *Holleman · Wiberg - Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, **1995**, 508-511.
- 86 N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH Weinheim, **1988**, 806.
- 87 A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes*, Kluwer Academic Publishers **2000**, 374.
- 88 W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, B.G. Teubner Stuttgart, 1995, 120-127.
- 89 a) M. Newcombe, S.-Y. Choi, P.H. Toy, P. F. Hollenberg, A. D. N. Vaz, M.J. Coon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2677-2686; b) K. Yoshizawa, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *226 (1-2)*, 251-259; c) D. G. Musaev, H. Basch, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4135-4148.
- 90 A. M. Bell, V. E. M. Chambers, Sir Ewart, R. H. Jones, G.D. Meakins, W. E. Müller, J. Pragnell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1974**, 312.
- 91 A. Tabushi, A. Yazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7371-7373.
- 92 D. Hâncu, J. Green, E. J. Beckman, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 757-764.
- 93 I. Tabushi, T. Nakajima, K. Seko, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2565-2568.
- 94 D. H. R. Barton, D. Doller, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 504-512.
- 95 D. H. R. Barton, T. Li, J. MacKinnon, *Chem. Commun.* **1997**, 557-558.
- 96 a) M. J. Perkins, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 229-236. b) D. Barton, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1735-1744. c) P. Stavropoulos, R. Çelenligil-Çetin, A. E. Tapper, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 745-752 d) F. Gozzo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *171*, 1-22 e) U. Schuchardt, M. J. D. M. Jannini, D. T. Richens, M. C. Guerreiro, E. V. Spinacé, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2685-2688.
- 97 H. Mimoun, I. Sere de Roch, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 777-784.

- 98 C. Sheu, A. Sobkowiak, S. Jeon, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 879-881.
- 99 T. Funabiki, H. Ishida, S. Yoshida, *Chem. Lett.* **1991**, 1819-1822.
- 100 M. Fontecave, D. Mansuy, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 4297-4311.
- 101 T. Mukaiyama, T. Takai, T. Yamada, O. Rhode, *Chem. Lett.* **1990**, 1661.
- 102 S.-I. Murahashi, Y. Oda, T. Naota, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7913-7914.
- 103 R. Alcantara, L. Canoira, P. G. Joao, J.-M. Santos, I. Vázquez, *Applied Catalysis A: General* **2000**, *203*, 259-268.
- 104 B. Lewis, G. von Elbe, *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Academic Press, New York, **1951**, 754.
- 105 Y. Ishii, S. Sakaguchi, T. Iwahama, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 393-427.
- 106 P. Srinivas, M. Mukhopadhyay, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 2066-2074.
- 107 X.-W. Wu, Y. Oshima, S. Koda, *Chem. Lett.* **1997**, 1045-1046.
- 108 N. Theyssen, W. Leitner, *Chem. Commun.* **2002**, 410-411.
- 109 Y. Ishii, T. Iwahama, S. Sakaguchi, K. Nakayama, Y. Nishiyama, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4520-4526.
- 110 A. J. Bloodworth, J. A. Khan, M. E. Loveitt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1981**, 621-632.
- 111 M. Hanack in *Organic Chemistry* (Hrsg.: A. T. Blomquist), Academic Press, **1965**, Vol. 3 (*Conformation Theory*), 52-53 und 164-165.
- 112 M. J. Perkins, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 229-236.
- 113 S.-I. Murahashi, T. Naota, N. Komiya, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8059-8062.
- 114 N. Mizuno, M. Tateishi, T. Hirose, M. Iwamoto, *Chem. Lett.* **1993**, 2137-2140.
- 115 V. Kesavan, P. S. Sivanand, S. Chandrasekaran, Y. Koltypin, A. Gedanken, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3521-3523.
- 116 A. M. Khenkin, A. Rosenberger, R. Neumann, *J. Cat.* **1999**, *182*, 82-91.
- 117 A. Tabushi, A. Yazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7371-7373.
- 118 K. U. Ingold, P. A. MacFaul in: *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes* (Hrsg.: B. Meunier), Imperial College Press, **2000**, 45-90.
- 119 S.-I. Murahashi, Y. Oda, T. Naota, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7913-7914.
- 120 Y. Ishii, S. Kato, T. Iwahama, S. Sakaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4993-4996.
- 121 N. Komiya, T. Naota, Y. Oda, S.-I. Murahashi, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1997**, *117*, 21-37.
- 122 R. Neumann, A. M. Khenkin, M. Dahan, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1740-1742.
- 123 V. I. Timokhin, M.T. Lisovska, A.P. Pokutsa, *Kin. Cat.*, **2000**, *41*, 159-165.
- 124 G. A. Russel, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3871-3877.
- 125 C.C. Hobbs in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, Vol. 1, 521-540 und dort zitierte Arbeiten.

- ¹²⁶ C. A. Tolman, J. D. Druliner, M. J. Nappa, N. Heron in *Activation and Functionalization of Alkanes* (Hrsg.: C. L. Hill), Wiley, New York, **1989**, 306-360.
- ¹²⁷ S. Matsui, T. Fujita, *Catalysis Today* **2001**, *71*, 145-152.
- ¹²⁸ C. Bolm, C. Palazzi, G. Franciò, W. Leitner, *Chem. Commun.* **2002**, 1588-1589.
- ¹²⁹ A. Greenberg, J. F. Liebmann in: *Organic Chemistry* (Hrsg.: H. H. Wassermann), Academic Press, **1978**, Vol. 38 (*Strained Organic Molecules*), 66.
- ¹³⁰ a) P.S. Starcher, B. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4079-4082; b) H. Kröper in *Houben-Weyl – Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1963**, Band VI/2, Teil 2, 707; c) O. Bayer in *Houben-Weyl – Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1976**, Band VII/2b, Teil II, 1984.
- ¹³¹ B. Plesničar in: *Organic Chemistry* (Hrsg.: H. H. Wassermann), Academic Press, **1978**, Vol. 5 (*Oxidation in Organic Chemistry, Part C*), 260.
- ¹³² A. R. Hind, S. K. Bhargava, A. McKinnon, *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2001**, *93*, 91-114.
- ¹³³ J.-D. Grunwaldt, R. Wandeler, A. Baiker, *Catalysis Reviews* **2003**, *45*, 1-96.
- ¹³⁴ W. Nam, H. J. Kim, S. H. Kim, R. N. Ho, J. S. Valentine, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1045-1049.
- ¹³⁵ N. Wiberg, *Holleman · Wiberg - Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, **1995**, 1623-1628.
- ¹³⁶ G. Jenzer, T. Mallat, M. Maciejewski, F. Eigenmann, A. Baiker, *Appl. Cat. A: General* **2001**, *208*, 125-133.
- ¹³⁷ M. R. Moldover, J. T. Buckley, *Int. J. Thermophysics* **2001**, *22*, 859-885.
- ¹³⁸ P. M. Gallager, M. P. Coffey, V. J. Krukonis, N. Klasutis, *American Chemical Symposium Series 406*, American Chemical Society, Washington, D.C., **1989**.
- ¹³⁹ M. Wei, G. T. Musie, D. H. Busch, B. Subramaniam, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2513-2517.
- ¹⁴⁰ B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorganische Synthesechemie – ein integriertes Praktikum*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1990**, 197-209.
- ¹⁴¹ W. A. Herrmann, A. Salzer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Volume 1, Literature, Laboratory Techniques and Common Starting Materials*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1996**, 8-28.
- ¹⁴² D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, **1988**.
- ¹⁴³ A. Wegner, *Atomökonomische Synthesen in komprimiertem Kohlendioxid*, Dissertation am MPI für Kohlenforschung, Mülheim / Ruhr, **2000**.
- ¹⁴⁴ C. A. G. M. Weijers, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 639-647.
- ¹⁴⁵ W. E. Rosen, L. Dorfman, M. P. Linfield, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1723-1729.
- ¹⁴⁶ A. Balsamo, G. Berti, P. Crotti, M. Ferretti, B. Macchia, F. Macchia, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2596-2598.
- ¹⁴⁷ Styrenoxid, Phenylacetaldehyd und Acetophenon: X. Xu, C. M. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4571-4573.

- ¹⁴⁸ α -Hydroxy-acetophenon: A. Banerjee, K. Lee, D. E. Falvey, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 12699-12710.
- ¹⁴⁹ Benzoesäure: S. Meyerson, J. L. Corbin, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3045-3047.
- ¹⁵⁰ 1-Phenyl-ethan-1,2-diol: J. Ortiz, A. Guijarro, M. Yus, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3005-3012.
- ¹⁵¹ 1,2-Epoxy-1,2,3,4-tetra-hydro-naphthalin und Tetralin-1,2-diol: P. Perros, J. P. Morizur, J. Kossanyi, A. M. Duffield, *Organ. Mass. Spectrom.* **1973**, *7*, 357-364.
- ¹⁵² 1,4-Naphthyl-chinon: J.-C. Bradley, T. Dust, A. J. Williams, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6575-6579.
- ¹⁵³ CRC, *Handbook of Chemistry and Physics*, 77th Edition, **1996-1997**, 6-32.

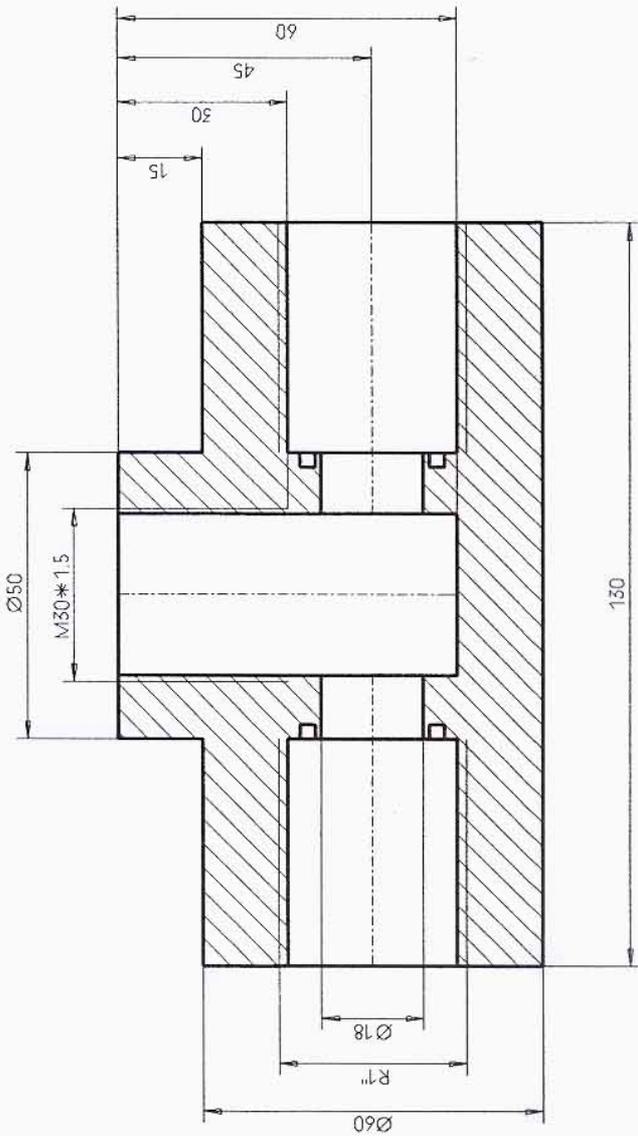
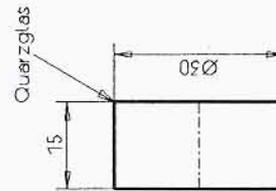
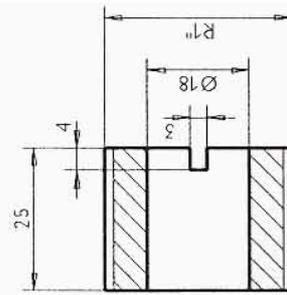
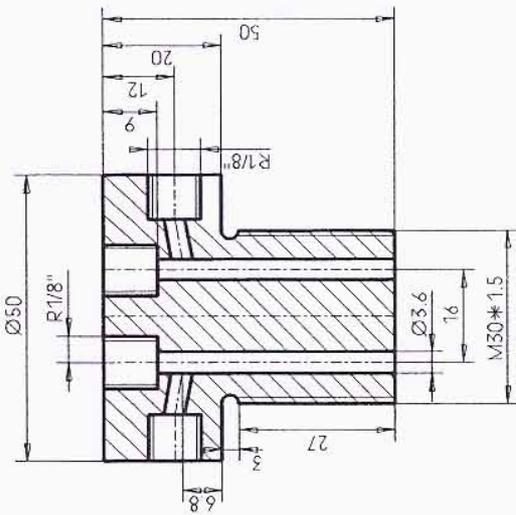
A-1 Technische Zeichnung eines Reaktors vom Typ 1 (225 ml)



Zeichnung Nr. 326		
	Material 14571	Datum
gezeichnet	W. Eisenbach	20.02.96
geprüft		
Rührautoklav mit Sichtfenster Druckflasche		
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim an der Ruhr		

A-2 Technische Zeichnung eines Reaktors vom Typ 3 (25 ml)

MPI Nr. 330
Material 1.4571
Betriebsüberdr. 300 bar
Betriebs-temp. 120 Grad C
Baujahr 1996
Inhalt 20 ml
Hersteller MPI



Lebenslauf

Name: Nils Theyssen
Geburtsdatum: 19. September 1974
Geburtsort: Dortmund
Familienstand: ledig
Religionszugehörigkeit: evangelisch

Schulbildung

1981 – 1985 Ostenberg-Grundschule, Dortmund
1985 – 1994 Leibniz-Gymnasium, Dortmund
Allgemeine Hochschulreife

Grundwehrdienst

10/1994 – 09/1995 2. Luftwaffenausbildungsregiment Budel / NL
Regimentsstab Personalbearbeitung / Standortfotograf

Studium

10/1995 Beginn des (Umwelt-)Chemiestudiums an der FSU Jena
08/1996 Vordiplomprüfung in *Physik*
08-09/1997 Vordiplomprüfungen in *Physikalischer, Organischer und Anorganischer Chemie*
08/1998 Freiwillige Diplomprüfung in *Anorganischer Chemie*
10/1998 Freiwillige Diplomprüfung in *Instrumenteller Analytik*
07/1999 Freiwillige Diplomprüfung in *Metallorganik und Katalyse*
08-09/1999 Diplomprüfungen in *Synthesechemie, Technischer Umweltchemie, Humantoxikologie und Umweltchemie / Umweltanalytik / Chemometrik*
09/1999-06/2000 Anfertigung der Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Dirk Walther; Thema der Diplomarbeit: *Bis(acetylacetonato)- und Bis(η^3 -allyl)-oxalamidinato-palladium(II)-Komplexe*
06/2000 Ende des Diplom-Prüfungs-Verfahrens mit einem Symposiumvortrag im Rahmen eines Treffens befreundeter Arbeitsgruppen

Promotion

08/2000-06/2003 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr unter der Leitung von Prof. Dr. Walter Leitner;
Thema der Dissertation: „*Selektive Oxidationsreaktionen mit molekularem Sauerstoff in komprimiertem Kohlendioxid*“