

„ALTERNATIVE WEGE FÜR DIE SYNTHESE VON VORSTUFEN VON VITAMIN E“

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium(Dr. rer. nat.)



vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Chem. (Umweltchemie) Martin Hahn

geboren am 10. Mai 1984 in Jena

Gutachter:

1. Prof. Dr. Bernd Ondruschka (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
2. Prof. Dr. Dirk Enke (Universität Leipzig)

Tag der öffentlichen Verteidigung: 14.03.2012

Danksagung

Allen, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben, möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Mein Dank gilt insbesondere:

Herrn Prof. Dr. Bernd Ondruschka danke ich für die Vergabe des interessanten Themas, die fachlichen Anregungen, die finanzielle Unterstützung sowie die gewährten Freiheiten.

Herr Prof. Dr. Dirk Enke danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Achim Stolle danke ich für die stete Hilfsbereitschaft, die Beratung bei allen wissenschaftlichen Belangen sowie für die unendliche Geduld und die stete Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Da diese Arbeit nicht ohne technische Unterstützung zustande gekommen wäre, möchte ich mich bei Antje Tied, Gisela Gottschalt, Beate Fähndrich, Renate Grunert, Claudia Palik, Antje Wermann und Nico Blaubach für ihre stetige Hilfsbereitschaft bedanken.

Für Vorarbeiten und die Mitarbeit an dieser Arbeit sowie für die vielen Diskussionen danke ich Nico Blaubach, Antje Tied, Antje Wermann, Franziska Bernhardt (geb. Schneider) und Achim Stolle.

Für die im Rahmen dieser Arbeit „außer Haus“ durchgeführten Analysen bedanke ich mich bei:

Herrn Dr. Keller (Institut für Materialwissenschaft und Werkstofftechnologie) für die durchgeführten XPS-Messungen.

Herrn Dr. Merten (Institut für Geowissenschaften) für die Durchführung der ICP-OES-Messungen.

Frau Lentvogt (Institut für Organische und Makromolekulare Chemie) für die Durchführung der Elementaranalysen.

Mein Dank gilt außerdem DSM Nutritional Products für die Bereitstellung von Chemikalien sowie für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der Projekte.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern und Kollegen am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie für freundliche Arbeitsatmosphäre.

Zu guter Letzt möchte ich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mir während der Promotion stets unterstützend und aufmunternd zur Seite standen. Ein ganz besonderer Dank geht an Claudi und Leni, ohne die ich mein Ziel manchmal ein wenig aus den Augen verloren hätte.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	3
Verwendete Abkürzungen.....	7
1. Einleitung, Ziel, Aufgabenstellung	9
2. Trimethylhydrochinon als Synthesebaustein für Vitamin E	12
3. Gasphasenmethylierung von Phenolen	15
3.1. Vorbetrachtungen zur Gasphasenmethylierung von Phenolen	15
3.2. Ergebnisse und Diskussion zur Gasphasenmethylierung von <i>m</i> -Kresol	19
3.2.1 Reaktionen an Magnesiumoxid	21
3.2.2 Reaktionen an Fe- und Al-beladenem Magnesiumoxid	25
3.2.3 Regeneration der Katalysatoren.....	51
3.2.4 Zusammenfassung.....	53
4. Oxidationsstrategien zur Synthese von Trimethylhydrochinon.....	56
4.1. Vorbetrachtungen zur Synthese von Trimethylhydrochinon	56
4.2. Ergebnisse und Diskussion zur Oxidation methylierter und hydroxylierter Aromaten	61
4.2.1 Oxidationen mit Luft.....	64
4.2.2 Oxidationen mit Sauerstoff	67
4.2.3. Oxidationen mit Wasserstoffperoxid.....	76
4.2.3 Zusammenfassung.....	113
5. Fazit	116
6. Experimenteller Teil	117
6.1. Verwendete Chemikalien und Geräte	117
Verwendete Chemikalien	117
Verwendete Geräte	119
6.2. Herstellung der heterogenen Katalysatoren	120
6.2.1 Gasphasenmethylierungen.....	120
6.2.2 Oxidationsreaktionen	122
6.3. Durchführung der Gasphasenmethylierungen	124
6.4. Durchführung der Oxidationsreaktionen.....	126
6.4.1 Oxidationen mit Wasserstoffperoxid	127

6.4.2	Oxidationen mit Luft.....	127
6.4.3	Oxidationen mit Sauerstoff	128
6.5.	Analytik und Charakterisierung der heterogenen Katalysatoren	129
6.5.1	Gaschromatographie.....	129
6.5.2	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma	131
6.5.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie.....	131
6.5.4	Thermogravimetrische Analyse	131
6.5.5	FTIR-Spektroskopie	132
6.5.6	Elementaranalyse	132
7.	Literaturverzeichnis.....	133
	Tabellenverzeichnis	140
	Abbildungsverzeichnis.....	141
	Verzeichnis der Schemata	144
	Selbständigkeitserklärung	145
	Publikationen und Tagungsbeiträge.....	146
Anhang I	Auslage: Übersicht über die in dieser Arbeit vorkommenden Reaktanden und Produkte	
Anhang II	Auslage: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren und deren Bezeichnung, Precursor, Träger und Beladung	

Verwendete Abkürzungen

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl, Kehrwert der Wellenlänge [cm^{-1}]
ω	Verhältnis von 2,3-Xylenol + 2,5-Xylenol zu 3,4-Xylenol
A	Ausbeute
E_B	Bindungsenergie
S	Selektivität
T	Temperatur
t	Zeit
$T_{\text{calc.}}$	Calcinierungstemperatur
$t_{\text{calc.}}$	Calcinierungsdauer
U	Umsatz
W	Wiederfindungsrate
acac	Acetylacetonat
ACN	Acetonitril
AcO	Acetat
COD	Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
Diglyme	Glykoldimethylether
2,6-DMP	2,6-Dimethylphenol
(FT)IR	(Fourier-Transformations-) Infrarot
GC	Gaschromatographie, Gaschromatograph
hfacac	Hexafluoracetylacetonat
HTCH	4-Hydroxy-2,4,6-trimethyl-2,5-cyclohexadien-1-on
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie, Massenspektrometer
MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
MTO	Methyltrioxorhenium
<i>p</i> X	<i>p</i> -Xylen
RT	Raumtemperatur
TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
TGA	Thermogravimetrische Analyse
1,2,4-TMB	1,2,4-Trimethylbenzen, Pseudocumen
2,3,5-TMCP	4-Chlor-2,3,5-trimethylphenol
2,3,5-TMP	2,3,5-Trimethylphenol
2,3,6-TMP	2,3,6-Trimethylphenol
TMHQ	2,3,5-Trimethyl- <i>p</i> -hydrochinon
TMQ	2,3,5-Trimethyl- <i>p</i> -benzochinon
TP	TRISOPERL®
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

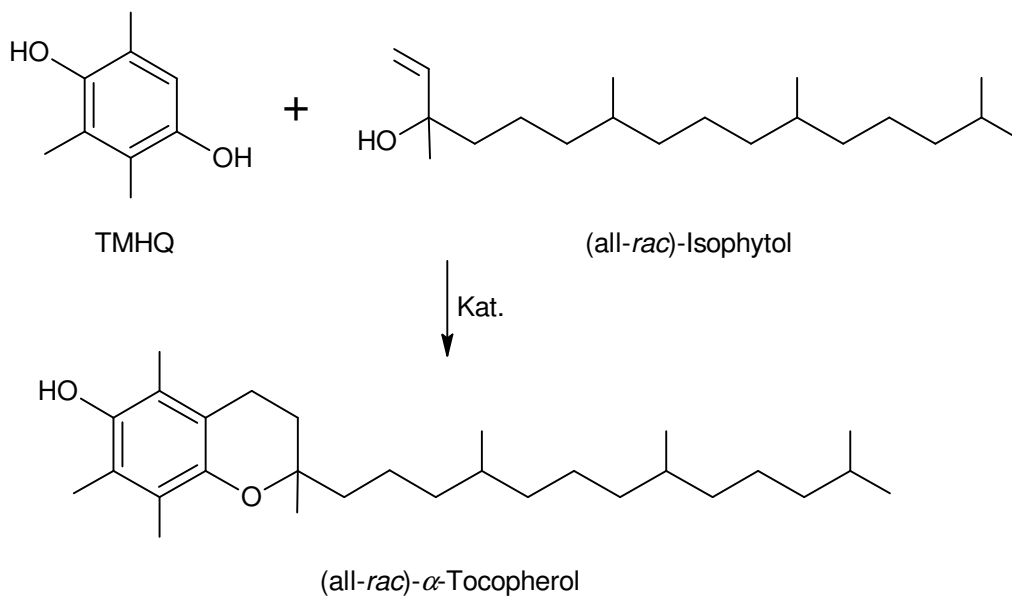
1. Einleitung, Ziel, Aufgabenstellung

Vitamine sind lebensnotwendige organische Spurenstoffe, die vom menschlichen und tierischen Organismus nicht oder nicht in ausreichender Menge synthetisiert werden können. Daher müssen sie regelmäßig entweder selbst oder als Vorstufe, aus welcher der Körper sie synthetisieren kann, mit der Nahrung zugeführt werden [1a]). Sie haben im Organismus hauptsächlich katalytische oder steuernde Funktionen und werden im Gegensatz zu den energieliefernden Nährstoffen nur in sehr geringen Mengen benötigt. Ein Mangel an einem Vitamin führt oftmals zu typischen Erkrankungen, die durch die Zufuhr des fehlenden Vitamins wieder behoben werden können.

Vitamin E wurde 1922 als ein fettlöslicher Faktor erkannt, der für die Fertilität (bei Ratten) verantwortlich ist [2] und ist heute eine Sammelbezeichnung für acht natürlich vorkommende Substanzen aus der Gruppe der Tocopherole und Tocotrienole mit der gleichen oder zumindest ähnlichen Wirkung [1b]). Der Name Tocopherol setzt sich aus den altgriechischen Wörtern τόκος/*tókos* („Geburt“) und φέρειν/*phérein* („tragen“, „bringen“) zusammen, wodurch der Bedeutung der Substanz Rechnung getragen wird. Vitamin E kommt in der Natur vor allem in pflanzlichen Ölen vor. Vitamin E lagert sich aufgrund seiner Lipophilie in Zellmembranen ein und verhindert dort die Oxidation von Membranlipiden und Lipoproteinen durch freie Radikale. Zudem wirkt es im Körper regulierend auf Sexualhormone [3, 4].

Da dieses essentielle Vitamin E aufgrund seiner biologischen Aktivität und seiner antioxidativen Eigenschaften von wirtschaftlichem Interesse ist, wird es industriell aus natürlichen Quellen extrahiert oder durch Totalsynthese hergestellt [5]. Der Umfang des synthetisch hergestellten Vitamin E beläuft sich auf Mengen um 35000 Tonnen pro Jahr, wobei ein Großteil davon als Zusatz in Tierfutter eingesetzt wird. Die Totalsynthese von Vitamin E gliedert sich in drei Teile: die Synthese des aromatischen Synthesebausteins Trimethylhydrochinon (TMHQ, **1**), die Produktion der Seitenkette Isophytol und schließlich die Friedel-Crafts-Alkylierung und Kondensation beider Moleküle zum Tocopherol (siehe Schema 1). Wird bei der Friedel-Crafts-Alkylierung das Gemisch der verschiedenen Stereoisomeren von Isophytol verwendet, so entsteht dabei das racemische Gemisch aller acht Derivate des Vitamin E, welches als (*all-rac*)- α -Tocopherol bezeichnet wird.

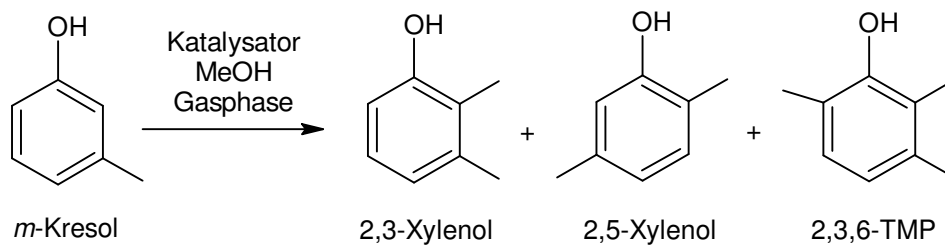
Die Synthese des Hydrochinons ist dabei von besonderer wirtschaftlicher Bedeutung, da ähnliche Strukturen auch bei der Synthese von anderen Vitaminen, beispielsweise bei der Synthese von Vitamin K, eingesetzt werden [1c)].



Schema 1: Synthese von (all-*rac*)- α -Tocopherol

Es existieren zahlreiche Studien und Patente für die selektive Oxidation von Phenolen, insbesondere von 2,3,6-Trimethylphenol (2,3,6-TMP, **2**), zu den entsprechenden Hydrochinonen. Die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, **3**) wurde hingegen nur sehr wenig untersucht (siehe Kapitel 4.1.). Ebenso verhält es sich bei den Veröffentlichungen zur Methylierung von Phenolen: Hierbei wird *m*-Kresol nur sehr selten erwähnt. Bei der Methylierung von *m*-Kresol kann in guten Ausbeuten 2,3,6-TMP hergestellt werden. Somit ist es leicht zugänglich. Im Vergleich zu **3** ist die *p*-Position in **2** durch das Fehlen einer Methylgruppe an Position 5 weniger sterisch abgeschirmt. Diese Tatsache spiegelt sich in einer höheren Reaktivität von 2,3,6-TMP bei der selektiven Oxidation zum entsprechenden Hydrochinon bzw. Chinon wider. Das hat zur Folge, dass gerade bei der Oxidation von **2** zu **1** ein sehr weites Gebiet patentrechtlich abgedeckt ist. Demnach ist es von großem wirtschaftlichem Interesse, das Regioisomer **3** (2,3,5-TMP) als Ausgangsmaterial für die Synthese von TMHQ zu verwenden.

Das Ziel dieser Arbeit soll es sein, möglichst einstufige Verfahren zu finden, in denen zum einen **3** selektiv zu **1** oder Trimethylhydrochinon (TMQ, **4**) oxidiert [6] und zum anderen *m*-Kresol (**5**) selektiv zu **2** methyliert [7] werden können. Dabei ist es als Erfolg zu betrachten, wenn bei der Methylierung die *o*-methylierten Produkte 2,3-Xylenol (**6**), 2,5-Xylenol (**7**) und **2** (2,3,6-TMP) entstehen (siehe Schema 2). Dabei sollen die Reaktionen katalytisch ablaufen, um die Menge an Abfällen gering zu halten. Darüber hinaus sollen gut verfügbare und damit kostengünstige Methylierungs- bzw. Oxidationsmittel Verwendung finden.



Schema 2: Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol

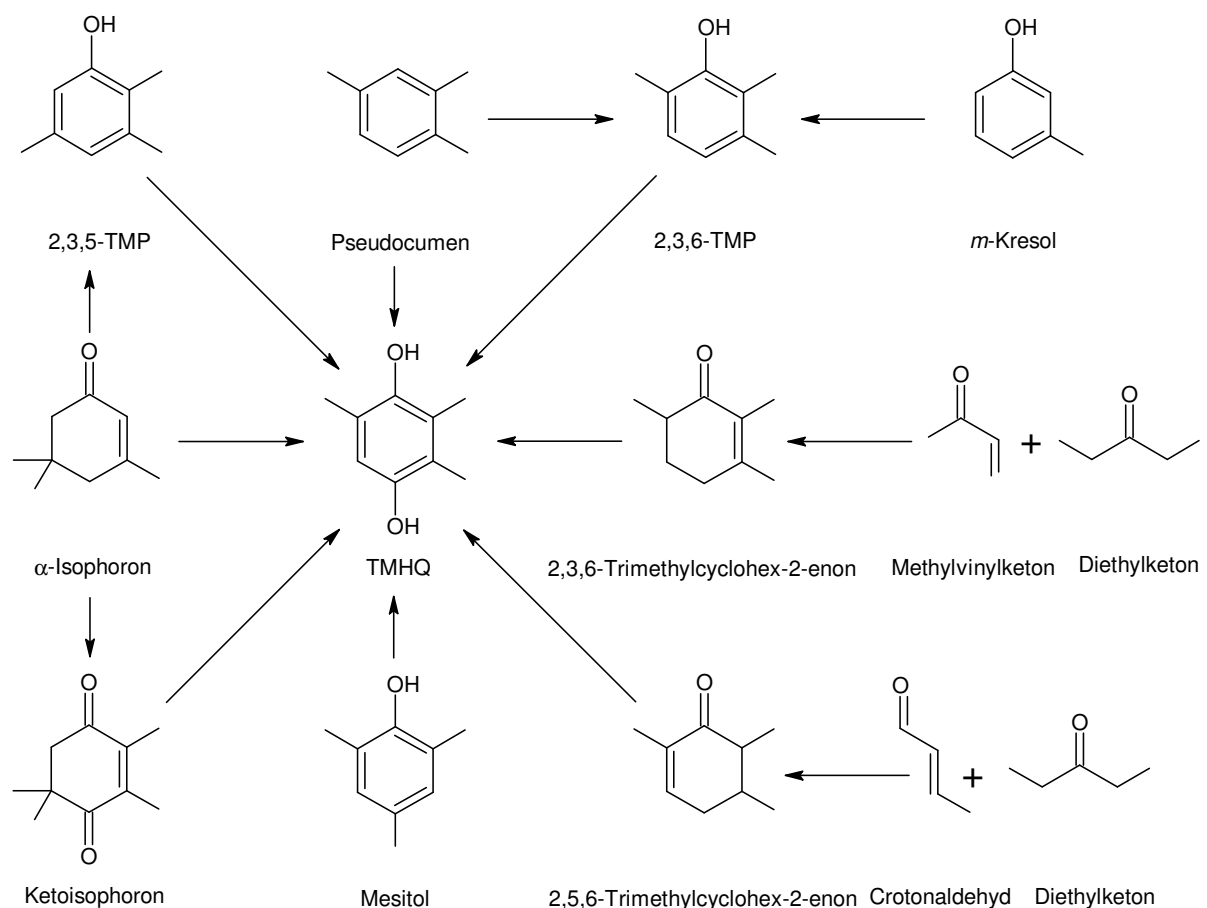
Dazu sollen für die Methylierung von **5** Katalysatoren auf Basis von Magnesiumoxid präpariert und in der Reaktion mit Methanol als Alkylierungsmittel bezüglich ihrer Aktivität und ihrer Selektivität zu den gewünschten Zielprodukten getestet werden.

Für die Oxidation von **3** zu **1** bzw. **4** sollen ebenfalls Trägerkatalysatoren in verschiedenen Reaktionen eingesetzt und bezüglich ihres Umsatz- und Selektivitätsverhaltens verglichen werden. Neben eigens für diese Arbeit zu präparierenden Trägerkatalysatoren sollen auch kommerziell erhältliche eingesetzt werden. Als Oxidationsmittel sind sowohl Luft als auch Sauerstoff und Wasserstoffperoxid vorgesehen. Zusätzlich zu den Trägerkatalysatoren sind Polyoxometallate und andere Metallsalze, insbesondere Kupferchlorid, als Katalysatoren von Interesse. Um den Einfluss des Substitutionsmusters am Benzenring zu untersuchen, kommen des Weiteren verschiedene Substrate mit unterschiedlicher Anzahl an Methylgruppen mit und ohne OH-Gruppe in den Oxidationsreaktionen zum Einsatz: neben **3** (2,3,5-TMP) sollen auch **2** (2,3,6-TMP), 2,6-Dimethylphenol (2,6-DMP, **8**), *p*-Xylen (*p*X, **9**) und 1,2,4-Trimethylbenzen (1,2,4-TMB, **10**) als Edukte verwendet werden.

2. Trimethylhydrochinon als Synthesebaustein für Vitamin E

Wie bereits in der Einleitung angemerkt wurde, ist die Synthese von **1** (TMHQ) von besonderer Bedeutung, da ähnliche Strukturen auch bei der Synthese anderer Vitamine eingesetzt werden.

Die Synthese von **1** kann über mehrere Wege erfolgen. Schema 3 gibt einen Überblick über mögliche Synthesewege zu **1**. Die beste Möglichkeit besteht darin, Trimethylphenole mit freier *p*-Position zu oxidieren. Kapitel 4.1. befasst sich ausführlicher mit dieser Möglichkeit.



Schema 3: Mögliche Syntheserouten zu TMHQ

Um **2** (2,3,6-TMP) herzustellen, eignet sich besonders die Methylierung von **5** (*m*-Kresol). Dieser Syntheseschritt wird im Abschnitt 3.1. ausführlicher diskutiert. Bei Oxidationsreaktionen, bei denen **1** als Zielprodukt entstehen soll, fallen oftmals auch größere Mengen von **4** (TMQ) an, welches das Produkt der fortschreitenden Oxidation von **1** ist. Die Reduktion von **4** zu **1** wird

größentechnisch an geträgerten Edelmetallkatalysatoren durchgeführt. Dabei wird vor allem Palladium [8-11], aber auch Platin [12] eingesetzt. Als Trägermaterialien kommen sowohl Aktivkohle als auch Oxide wie SiO_2 oder Al_2O_3 zum Einsatz. Unter Verwendung von Wasserstoff unter milden Temperaturen von 20-100 °C ist es mit diesen Verfahren möglich, **1** in sehr hohen Ausbeuten von 73-100% zu erhalten.

Eine Möglichkeit, **3** (2,3,5-TMP) herzustellen, läuft über 3,5-Xylenol (nicht im Schema 3 aufgeführt), welches durch Pyrolyse von α -Isophoron entsteht. Bei hohen Temperaturen kann α -Isophoron zu 3,5-Xylenol umgelagert werden. Dieser Prozess wird bei Temperaturen um 600 °C an Al_2O_3 - oder MgO -geträgerten Katalysatoren mit Co, Cr, Li oder Fe durchgeführt [13-16]. Das gewonnene 3,5-Xylenol kann mit Methanol an Al_2O_3 und/oder Cr_2O_3 zu 2,3,5-TMP methyliert werden [17]. Durch Zugabe von Methanol bei der Pyrolyse von α -Isophoron kann auch direkt **3** erzeugt werden [17-19]. Durch Isomerisierung von α -Isophoron kann β -Isophoron (nicht in Schema 3 dargestellt) erzeugt werden, welches durch allylische Oxidation zu Ketoisophoron umgesetzt werden kann [20]. Ketoisophoron ist ebenfalls ein wichtiges Intermediat für die Synthese von Carotinoiden [21]. Für die Oxidation von β -Isophoron zu Ketoisophoron sind mehrere Katalysatoren beschrieben [22]. Beispiele dafür sind $\text{Pb}(\text{AcO})_2$, Phospho- und Silicium-Molybdänsäure, Co-, Cr- und Pb-Salze, Komplexe mit Mn oder Co und Cu-Acetylacetonat. Die Ausbeuten bei diesen Verfahren liegen bei >75%. Um TMHQ ausgehend von Ketoisophoron zu synthetisieren, wird dieses aromatisiert und acetyliert, wodurch man im ersten Schritt zum Trimethylhydrochinon-diacetat gelangt. Dies geschieht entweder in der Flüssigphase unter Zusatz von starken Säuren [23, 24] oder in der Gasphase an Al_2O_3 -geträgerten Metalloxiden [25]. Im anschließenden Schritt wird der Diester hydrolytisch zu **1** gespalten. Dabei können Ausbeuten von knapp 90% an **1** in der Flüssigphase erreicht werden, in der Gasphase dagegen nur etwa 50%.

Bei der Oxidation von Pseudocumen kann neben dem Zielprodukt **4** auch **2** anfallen. Für diese Oxidationen werden beispielsweise Heteropolysäuren bzw. deren Salze [26], Peressigsäure [27], $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [28] oder Sulfonate in Verbindung mit Wasserstoffperoxid [28, 29] eingesetzt. Die Selektivitäten zu **2** und **4** sind bei diesen Verfahren jedoch vergleichsweise gering, sodass von Ausbeuten für **2** von 14-30% [26-28] und für **4** von nur 8% [29] berichtet wird.

Die Oxidation von 2,4,6-Trimethylphenol (Mesityl) verläuft im ersten Schritt über die Oxidation in 4-Position, wobei das 4-Hydroxy-2,4,6-trimethyl-2,5-cyclohexadien-1-on (HTCH) entsteht. In Patenten finden sich Angaben zum Einsatz von Oxidationsmitteln wie O_2 (in Verbindung mit einem Co-Salen-Komplex) [30], NaClO [31] oder Cl_2 in alkalischem Milieu [32]. Bei Umsätzen >85%

werden Ausbeuten an HTCH von 65-82% erreicht. HTCH kann in Anwesenheit von NaOH in quantitativen Ausbeuten bei Temperaturen um 160 °C zu **1** umgelagert werden [33].

Als letzte Möglichkeit zur Synthese von **1** soll hier die Verwendung von aliphatischen Vorstufen erwähnt werden. Die basisch katalysierte Kondensation von Diethylketon mit Methylvinylketon oder Crotonaldehyd liefert 2,3,6-Trimethylcyclohex-2-enon [34] bzw. 2,5,6-Trimethylcyclohex-2-enon [35] in Ausbeuten >80%. Diese Trimethylcyclohexenone können über SiO₂-geträgertes Palladium mit Wasserstoff zu **2** mit Ausbeuten um 90% hydriert werden.

Die meisten der vorgestellten Syntheseverfahren sind mehrstufig. Die Zwischenprodukte müssen oftmals aufwendig abgetrennt/isoliert werden. Da das Zielprodukt dieser Synthesen, **1** (TMHQ), als Synthesebaustein für die Produktion von Vitamin E eingesetzt und dieses in aller Regel Lebens- oder Futtermitteln zugesetzt wird, sollte bei der Produktion auf die Verwendung nicht-toxischer Reagenzien geachtet werden. Gerade die Katalysatoren können oftmals die Quelle für Verunreinigungen mit Schwermetallen sein. In den vorgestellten Verfahren werden oftmals Katalysatoren mit Chrom, Cobalt, Blei, Molybdän oder Mangan, aber auch mit Palladium und Platin verwendet. Die Verwendung von Schwermetall-haltigen Katalysatoren sollte nur im Ausnahmefall vorgezogen werden, falls keine alternativen Verfahren bekannt sind.

Die meisten Verfahren beruhen auf der Verwendung erdölbasierter Edukte. Da diese Rohstoffquelle jedoch in absehbarer Zeit immer knapper wird, stellt die Verwendung von Rohstoffen, die aus Kohle gewonnen werden, wie beispielsweise Phenol oder *m*-Kresol, eine aussichtsreiche Alternative zur Synthese von **1** dar.

3. Gasphasenmethylierung von Phenolen

3.1. Vorbetrachtungen zur Gasphasenmethylierung von Phenolen

Die Methylierung von Phenol bzw. von methylierten Phenolen wie beispielsweise *o*- oder *m*-Kresol bzw. 2,3- oder 2,5-Xylenol kann zur Bildung von **2** (2,3,6-TMP), dem am häufigsten eingesetzten Substrat bei der Herstellung von **1** durch Oxidation, führen. Wie bereits in der Einführung erwähnt wurde, stellt die Methylierung von **5** (*m*-Kresol) eine Möglichkeit dar, diese Synthese zu realisieren [36-38]. Dabei werden mit verschiedenen Katalysatoren (Eisen- oder Chromoxid, Mischoxide aus Ti und Si) in einem Temperaturbereich <500 °C Ausbeuten an **2** über 80% erreicht. Da die *o*-Position durch die bereits vorhandene Methylgruppe sterisch leicht abgeschirmt ist, ist die Bildung von **7** (2,5-Xylenol) gegenüber der Bildung von **6** (2,3-Xylenol) bevorzugt. Gleiches gilt für die *p*-Methylierung. Die *m*-Position ist durch den induktiven Effekt der OH-Gruppe deaktiviert. Daher werden kaum *m*-Methylierungen beobachtet. Dennoch gibt es nur sehr wenige Veröffentlichungen zu diesem Spezialfall. Ergebnisse, die bei der *o*-Methylierung von Phenol oder anderen Kresolen zur erfolgreichen selektiven Methylierung erzielt werden, können unter Umständen auch auf die Methylierung von **5** übertragen werden.

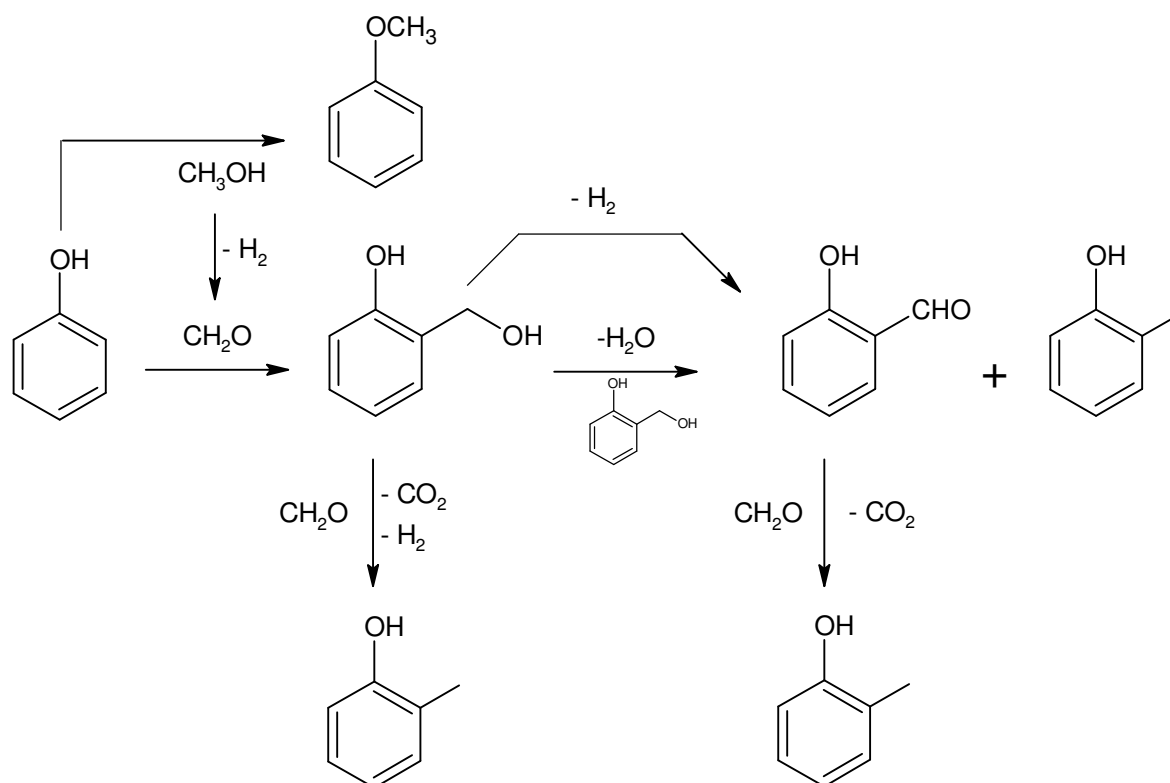
In den existierenden Veröffentlichungen wird üblicherweise Methanol als Alkylierungsmittel eingesetzt. Methanol hat den Vorteil, dass es gegenüber anderen Methylierungsmitteln wie etwa Dimethylcarbonat oder Chlormethan relativ untoxisch ist, was bei einem Einsatz zur Herstellung von Lebensmittelzusätzen wie Vitaminen oberste Priorität hat. Zudem hat es einen vergleichsweise niedrigen Siedepunkt, wodurch der Einsatz bei Gasphasenreaktionen deutlich erleichtert wird. Bei der Methylierung von Phenolen kann es zur Methylierung am Sauerstoff kommen, wobei die entsprechenden Anisole entstehen, daneben tritt jedoch weit häufiger die Methylierung des aromatischen Gerüsts auf. Da Mehrfachmethylierungen auftreten, ist es notwendig, das Methylierungsmittel in einem großen Überschuss zuzugeben.

Die Verfahren zur Methylierung von Phenolen lassen sich anhand der dabei verwendeten Katalysatoren grob in zwei Gruppen einteilen. Katalysatoren der ersten Gruppe bestehen aus nur einer Komponente, zumeist einem Metalloxid [39, 45, 47]. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Katalysatoren der ersten Gruppe. Die Reaktionstemperaturen variieren je nach Katalysator von 300-500 °C. Die Reaktionen mit diesen Katalysatorsystemen werden bei Drücken um 1 bar durchgeführt. Wird als Katalysator hingegen LiOH eingesetzt, kann die Reaktion in der Flüssigphase bei Drücken bis zu 10 bar erfolgen [47].

Tabelle 1: Reine Metalloxide als Katalysatoren für die Methylierung von Phenol

Quelle	Katalysator	Produkt(e)	T [°C]	p [bar]	Substrat : Methanol
[39]	Al ₂ O ₃	(Me) _n -Phenole, n=1-4 + (Me) _m -Benzene, m=5-6	370	1	1 : 13
[40]	CeO ₂	<i>o</i> -Kresol (S>89%), 2,6-Xylenol, Anisol	500	1	1 : 4
[41]	MgO	2,6-Xylenol (S: 80%)	440	1	1 : 4
[42]	MgO	<i>o</i> -Kresol, 2,6-Xylenol	300	1	1 : 10
[43]	TiO ₂	<i>o</i> -Kresol (S: 30%), 2,6-Xylenol (S: 60%)	450	1	1 : 6
[44]	TiO ₂	<i>o</i> -Kresol (S: 30%), 2,6-Xylenol (S: 60%)	450	1	1 : 6
[45]	TiO ₂	<i>o</i> -methylierte Produkte (S: 60%)	350	1	1 : 6
[47]	LiOH	<i>o</i> - und <i>O</i> -methylierte Produkte (1: 1)	400	10	In Methanol (Flüssigphase)

Für die Verwendung von MgO als Katalysator in der Gasphasenmethylierung von Phenol wurde ein Mechanismus vorgeschlagen [42], bei dem Phenol im ersten Schritt zu Salicylalkohol reagiert (siehe Schema 4).



Schema 4: Methylierung von Phenol mit Methanol katalysiert durch MgO nach [42]

Ab einer Temperatur von 250 °C wird Methanol zu Formaldehyd dehydriert. Dieses reagiert mit Phenol zu Salicylalkohol, welcher zu Salicylaldehyd und schließlich zu *o*-Kresol weiterreagiert.

Salicylaldehyd kann auch durch eine Redoxreaktion von Salicylalkohol zum Aldehyd und *o*-Kresol gebildet werden. Die Parallelreaktion zu *o*-Kresol, die nicht über die Bildung von Salicylaldehyd als Zwischenprodukt abläuft, verläuft über die Reduktion von Salicylalkohol durch Formaldehyd. Als Nebenprodukt entsteht mit Methanol das *O*-methylierte Anisol.

Die zweite Gruppe der Verfahren nutzt Katalysatoren aus Metallverbindungen bzw. Mischoxiden. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Katalysatoren der zweiten Gruppe, die verwendeten Substrate, Reaktionsbedingungen und Hauptprodukte.

Tabelle 2: Mischmetalloxidkatalysatoren für die Methylierung von Phenolen

Quelle	Katalysator	Produkte	T / p [°C] / [bar]	Substrat : Methanol
Zeolithe				
[48]	Zeolithe	<i>o</i> - und <i>p</i> -Kresol (S: 40-50%), Anisole	250 / 1	k.A.
[49]	Zeolithe ^{a)}	Anisol (S>33%), <i>o</i> -methylierte Produkte	200-400 / 1	1 : 2
[50]	Zeolithe	<i>o</i> - und <i>O</i> -methylierte Produkte (1: 1)	200 / 1	1 : 2
[51]	Ce-Zeolith	<i>o</i> - und <i>p</i> -methylierte Produkte (7:3)	450 / 1	1 : 4
[52]	Zeolithe, mit NH ₃ vergiftet	Anisol/Kresole >1	200 / 1	1 : 1
Metalloxide				
[53]	MgO (+ MnO _n + CeO ₂) ^{b)}	2,6-Xylenol (A: 72%)	400 / 1	1 : 3
[54]	Zn _{1-x} Mn _x Fe ₂ O ₄	2,6-Xylenol (S: 81%), <i>o</i> -Kresol (S: 17%)	325 / 1	1 : 6
[55]	B ₂ O ₃ + ZrO ₂	<i>o</i> -Kresol und 2,6-Xylenol (S: 65%)	400 / 1	k.A.
[56]	Oxide von Fe, Cr, Mo, W	<i>o</i> -methylierte Produkte (S>95%)	323 / 1-4	1 : 5
[57]	Zn _{1-x} Mn _x Fe ₂ O ₄	<i>o</i> -methylierte Produkte (S>99%)	350 / 1	1 : 7
[58]	Mg/Al-Hydrotalcit	Anisol, <i>o</i> -methylierte Produkte	k.A. / 1	k.A.
[59]	Ni _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄	2,6-Xylenol (S: 76%), <i>o</i> -Kresol (S: 18%)	350 / 1	1 : 7
[60]	Mg/Al-Hydrotalcit + Fe/Cr	<i>o</i> -methylierte Produkte (S>95%)	300 / 1	1 : 7
[61]	Cu _x Mn _{3-x} O ₄	<i>o</i> -methylierte Produkte (S>90%)	400 / 1	1 : 6
[62]	Ni _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄	<i>o</i> -methylierte Produkte (S: 100%)	250 / 1	1 : 4
[63]	Al ₂ O ₃ auf SiO ₂	<i>o</i> -methylierte Produkte (S: 60%)	400 / 1	1 : 4
[64]	TiO ₂ auf MgO	k.A.	k.A. / k.A.	k.A.
[65]	V ₂ O ₅ auf ZrO ₂	<i>o</i> -methylierte Produkte (S: 95%), 2,3,6-TMP (S: 5%)	400 / 1	1 : 5
[66]	MoO ₃ auf Zeolith	<i>o</i> -methylierte Produkte (S>30%)	400 / 1	1 : 5
[67]	SnO + CeO ₂ + Rh	<i>o</i> -methylierte Produkte (S>90%)	370 / 1	1 : 5

^{a)} als Alkylierungsmittel wurde Methylacetat eingesetzt

^{b)} als Substrat wurde *o*-Kresol eingesetzt

Bei Angabe von „k.A.“ sind keine näheren Bedingungen angegeben

Dabei kann diese Gruppe aufgrund der Beschaffenheit der Katalysatoren in Vollkatalysatoren und Trägerkatalysatoren unterteilt werden. Die erstgenannten Vollkatalysatoren sind Zeolithe [48, 51, 52], und Mischoxide [53-62]. Bei den Trägerkatalysatoren kommen Materialien wie Silikate [63], MgO [64], Al₂O₃ [39], ZrO₂ [65], Zeolithe [66] oder Mischoxide [67] als Support zum Einsatz.

Als aktive Metalle werden häufig Eisen [54, 56, 57, 59, 60, 62], Titan [38, 43-46, 64], Mangan [54, 61], Cobalt [57, 59, 62] oder Aluminium [39, 58, 63] eingesetzt.

Stark saure Katalysatoren begünstigen eher die C-Alkylierung, während basische Katalysatoren die O-Alkylierung fördern [51]. Da ZrO₂ und Al₂O₃ relativ basisch sind, ist bei deren Einsatz in der Methylierung von Phenolen insbesondere die Methylierung am Sauerstoff zu beobachten [55, 58]. Häufig wird berichtet, dass Mischmetallkatalysatoren, die sowohl sauren als auch basischen Charakter haben, gute Katalysatoren für die *o*-Methylierung darstellen [40]. Speziell für Magnesium-M-Mischoxide (M = Al, Fe, Cr) wurde gefunden, dass **5** durch die sauren und basischen Eigenschaften der Katalysatoren zu unterschiedliche Produkten reagiert [68]. Überwiegen eher die basischen Eigenschaften (Al, Cr), so wird Methanol eher zum Formaldehyd dehydriert, welches mit **5** hauptsächlich **7** bildet. Ist der Katalysator jedoch eher von sauren Eigenschaften geprägt (Al, Fe), so treten eher die O-Alkylierung und die unselektive C-Methylierung auf.

In den meisten Veröffentlichungen, in denen über den Einsatz von Mischoxiden berichtet wird, wird eine selektive *o*-Methylierung beobachtet. Ausgehend von Phenol gelangt man so zu den Produkten *o*-Kresol und 2,6-Xylenol (2,6-Dimethylphenol, 2,6-DMP, **8**). Eine Methylierung in *p*-Position, beispielsweise zum 3,4-Xylenol (**11**), wird dagegen nur sehr selten gefunden [48, 51].

Als Nebenprodukt wird in den Veröffentlichungen teilweise Anisol erwähnt [48, 52, 57, 58, 66]. Dabei wird auch beschrieben, dass bei Einsatz von Zeolithen als Katalysatoren eine klare Temperaturabhängigkeit für die Bildung der O-methylierten Produkte besteht [49]. Je höher die Reaktionstemperatur ist, desto geringer wird der Anteil an Anisolen im Produktgemisch. Bei der Verwendung von Essigsäuremethylester als Methylierungsmittel wird ebenfalls eine vermehrte Bildung von Anisol gefunden [49].

Die Umsätze bei der Methylierung der einfach und zweifach methylierten Phenole **5**, *o*-Kresol, **6** und **7** verläuft annähernd quantitativ, wobei mit hohen Selektivitäten **8** bzw. **2** gebildet wird [37, 38]. Die Durchführung dieser Reaktionen erfolgt meist bei relativ geringen Temperaturen um 300 °C. Bei einer noch niedrigeren Temperatur von 250 °C wird die *o*-Methylierung von Phenol mit einer Selektivität von 100% berichtet [62].

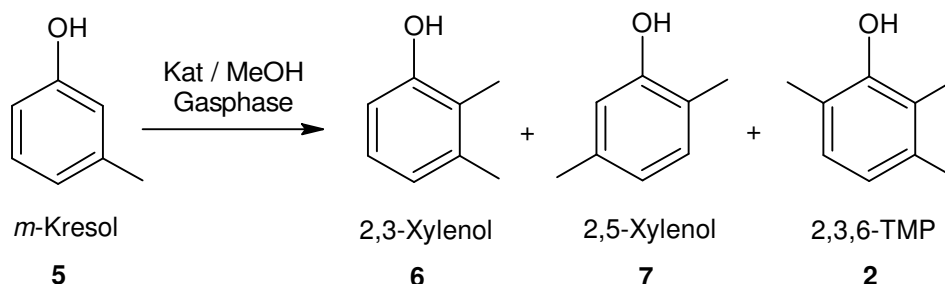
3.2. Ergebnisse und Diskussion zur Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol

Im Fokus der Untersuchungen stand das Studium der Gasphasenmethylierung von **5** (*m*-Kresol) mit Methanol als Methylierungsmittel. Zu diesem Zweck wurden sowohl das kommerziell erhältliche Trägermaterial MgO als auch eigens präparierte Trägerkatalysatoren eingesetzt und auf ihre Eignung im Reaktionssystem getestet. Die Trägerkatalysatoren wurden durch das Verfahren der Nassimprägnierung durch Auftragen von Metallverbindungen auf MgO hergestellt (siehe Kapitel 6.2.1). Die Beladung wurde sowohl mit einem als auch mit mehreren Metallen realisiert.

Alle Katalysatoren wurden auf ihre Aktivität bzw. Selektivität bezüglich der Methylierungsreaktion untersucht. Der Einfluss verschiedener Parameter auf die Reaktionen wurde untersucht, um möglichst effektive Katalysatorsysteme für die jeweilige Synthesaufgabe zu ermitteln.

Wie im theoretischen Teil vorgestellt wurde, ist die Methylierung von bereits einfach methylierten Phenolen dazu geeignet, **2** (2,3,6-TMP) herzustellen, welches ein wichtiger Ausgangsstoff bei der Vitamin E-Synthese ist. Dabei findet unter anderem Magnesiumoxid als Trägermaterial für heterogene Katalysatoren [36, 64] oder selbst als Katalysator [53] Anwendung. Darüber hinaus werden mit Katalysatoren auf Basis von Eisen [54, 56, 57, 59, 60, 62] bzw. Aluminium [39, 58, 63] zufriedenstellende Ausbeuten erzielt (vgl. Tabelle 2).

Daher wurde bei der Gasphasenmethylierung von **5** ausschließlich Magnesiumoxid (MgO) als Trägermaterial verwendet. Dieses Trägermaterial wurde sowohl in Reinform als auch mit Eisen und/oder Aluminium beschichtet als Katalysator in der Testreaktion nach Schema 5 eingesetzt.

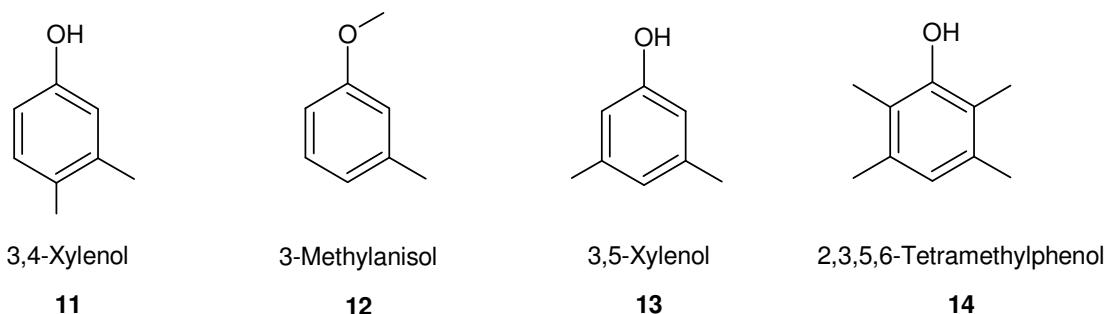


Schema 5: Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol (**5**) und mögliche Reaktionsprodukte

Die Benennung der Katalysatoren ergibt sich aus dem verwendeten Metall (z.B. Fe für Eisen), dessen Gehalt/Beladung (z.B. (1) für 1 Ma%) und der Bezeichnung des Trägers (MgO). Dabei können auch mehrere Metalle Verwendung gefunden haben. Ein Katalysator, welcher 1 Ma%

Eisen geträgert auf Magnesiumoxid enthält, wird demnach mit Fe(1)MgO bezeichnet. Weitere Anhänge können je nach Behandlung (Variation der Calcinierungstemperatur oder der Calcinierungsdauer) des Katalysators hinzukommen.

Das Ziel der Untersuchungen war es, ein System zu finden, mit dem, ausgehend von **5**, selektiv **2** (2,3,6-TMP) synthetisiert werden kann. Dabei ist es auch als Erfolg zu bewerten, wenn die *o*-methylierten Produkte (bezogen auf die OH-Gruppe) **6** (2,3-Xylenol) und/oder **7** (2,5-Xylenol) selektiv entstehen. Häufigstes Nebenprodukt dieser Reaktion ist das *O*-methylierte 3-Methylanisol (**12**), daneben treten aber auch das 3,4-Xylenol (**11**) und das 3,5-Xylenol (**13**) sowie das 2,3,5,6-Tetramethylphenol (**14**) (Schema 6) auf.



Schema 6: Mögliche Nebenprodukte bei der Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol (**5**)

Bei dem eingesetzten Reaktor handelte es sich um einen Rohrreaktor, der mit einem Heizmantel temperiert wurde. Auf einer eingeschmolzenen Fritte wurde der Katalysator zwischen zwei Schichten Quarzwolle aufgebracht. Sowohl der vorgeheizte N₂-Feedstrom als auch die Substrat-Methanol-Mischung wurden von oben in den Reaktor geleitet. Zur besseren Verdampfung waren oberhalb des Katalysatorbettes Raschigringe eingebracht. Die Produkte der Reaktion wurden am unteren Ende des Reaktors mit Hilfe eines Kondensators aus dem Gasstrom abgetrennt.

Zur Analyse wurden integrale Proben genommen, d. h., die Kondensate, die innerhalb dieses Zeitraumes anfielen, wurden gesammelt und davon eine Mischprobe genommen. Bei zeitunabhängigen Messungen wurden also Mischproben über den gesamten Reaktionsverlauf bei der gegebenen Temperatur genommen. Bei zeitabhängigen Messungen enthalten demnach beispielsweise Werte bei 60 min durchschnittliche Werte der Reaktionsprodukte, die im Reaktionszeitraum von 30-60 min anfielen. Wenn nicht anders angegeben, bezeichnet S in den folgenden Abbildungen 1-25 die Selektivität zu den *o*-Methylierungsprodukten **6,7** und **2**. Ist

hingegen ein bestimmtes Produkt gemeint, so erhält *S* als Index die entsprechende Nummer (beispielsweise **6** für 2,3-Xylenol). Ebenso erhält *U*, die Bezeichnung für den Umsatz, als Index die Nummer des jeweiligen Substrates.

Zu Beginn der Untersuchungen wurden Blindversuche durchgeführt, bei denen die Reaktion im Temperaturbereich von 400-600 °C ohne Katalysator durchgeführt wurde. Im Ergebnis dieser Versuche zeigte sich, dass keine Umsetzung von **5** unter diesen Bedingungen stattfand. Daraufhin wurde MgO, das Trägermaterial, als Katalysator eingesetzt.

3.2.1 Reaktionen an Magnesiumoxid

Die ersten Untersuchungen mit einem Katalysator zielten auf den Einfluss der Reaktionstemperatur und der Förderrate auf den Umsatz und die Produktselektivität ab. Dazu wurden ausschließlich Versuche mit einer Mischung von **5** und Methanol (Molverhältnis 1:8) durchgeführt und die Förderrate im Bereich von 0,1 – 0,5 ml min⁻¹ variiert. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 1 und 2 zusammengefasst.

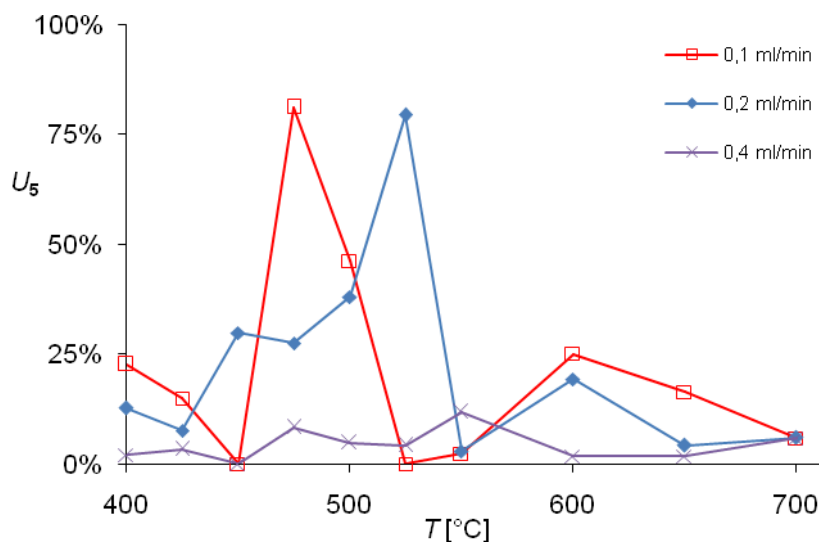


Abbildung 1: Temperaturabhängigkeit des Umsatzes von *m*-Kresol (**5**) bei der Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol an MgO für ausgewählte Förderraten (*m*-Kresol/MeOH: 1/8; Katalysator: 10 g MgO)

Aus den Abbildungen lässt sich eine Temperaturabhängigkeit sowohl des Umsatzes als auch der Selektivität für die Bildung der *o*-methylierten Produkte **6**, **7** und **2** erkennen. Zu sehen ist, dass bei der Verwendung von MgO als Katalysator der Umsatz mit zunehmender Temperatur

ansteigt. Auch wenn dieses Verhalten bei 0,1 und 0,2 ml min⁻¹ am deutlichsten ausfällt, ist es generell unabhängig von der gewählten Förderrate.

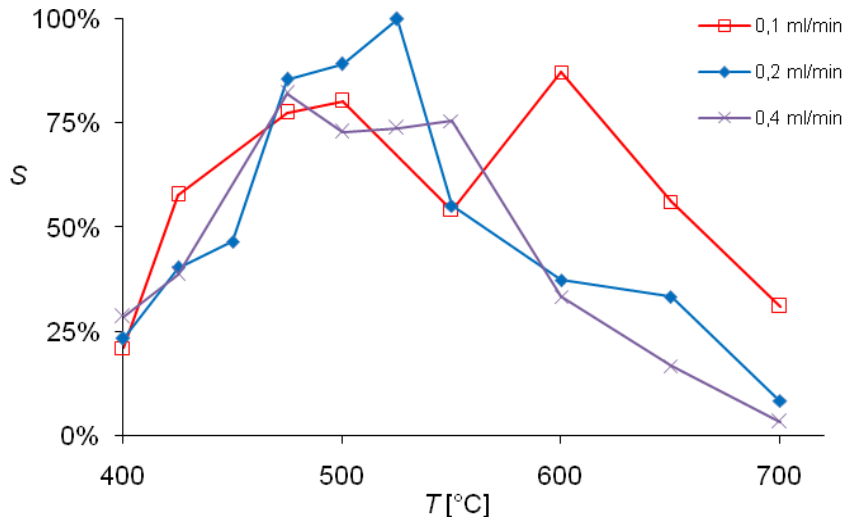


Abbildung 2: Temperaturabhängigkeit der Selektivität für *o*-Methylierungsprodukte beider Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol an MgO für ausgewählte Förderraten (*m*-Kresol/MeOH: 1/8; Katalysator: 10 g MgO)

Die Förderrate selbst hat einen Einfluss auf die Verweilzeit im Katalysatorbett, da eine größere Menge verdampfender Substratmischung mehr Volumen verdrängt und somit den Gesamtvolumenstrom vergrößert. Dies hat zur Folge, dass das Substrat schneller durch die Katalysatorschüttung transportiert wird. Die höhere Verweilzeit bei kleinen Förderraten trägt zur Umsatzsteigerung bei.

Bei der Betrachtung von Abbildung 2 fällt auf, dass es bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur zum Ansteigen der Selektivität für die Produkte **6**, **7** und **2** kommt. Dieser Trend ist ebenfalls unabhängig von der Förderrate, also auch unabhängig von der Verweilzeit. Durch die Erhöhung der Temperatur kommt es also zur Abnahme der Bildung von *o*-methylierten Produkten, was sich mit Ergebnissen von Shanmugapriya et al. deckt [49]. Dieses Maximum der Selektivität liegt bei etwa 500 bis 525 °C. Bei sehr hohen Temperaturen >600 °C kommt es durch thermische Prozesse zum Abfallen der Selektivität. Insbesondere konnte bei solch hohen Temperaturen die Bildung von **14** beobachtet werden.

12 wurde zweifelsfrei als Nebenprodukt identifiziert und ist neben den Zielprodukten das Produkt mit dem höchsten Mengenanteil. Weitere Nebenprodukte sind beispielsweise 2,5-Dimethylanisol und **11**.

Die Tendenz zur Bildung der *o*-Methylierungsprodukte **6**, **7** und **2** kann man in der Reihenfolge **7** >> **6** > **2** angeben.

In den Abbildungen 3 und 4 sind die relativen Selektivitäten (bezogen auf die Ausbeute der *o*-methylierten Produkte) für **6** und **7** in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Flussraten dargestellt.

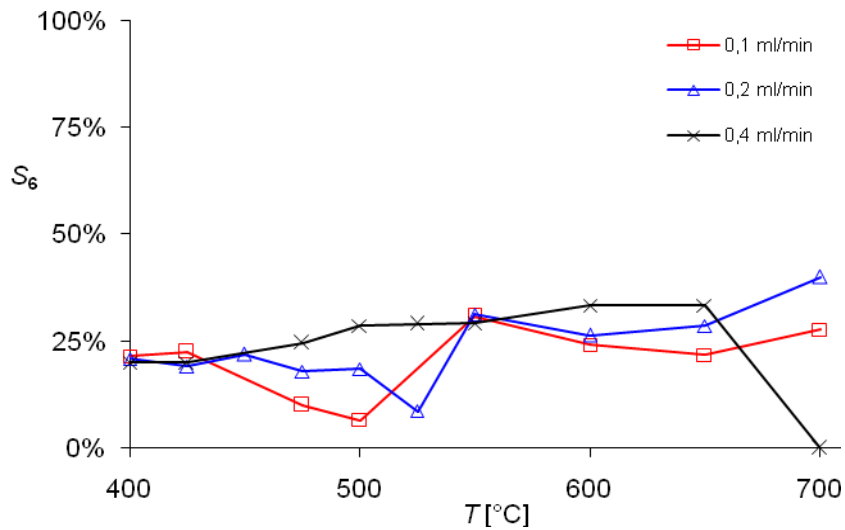


Abbildung 3: Temperaturabhängigkeit der relativen Selektivität für 2,3-Xylenol (**6**) bei der Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol an MgO für ausgewählte Flussraten (*m*-Kresol/MeOH: 1/8; Katalysator: 10 g MgO)

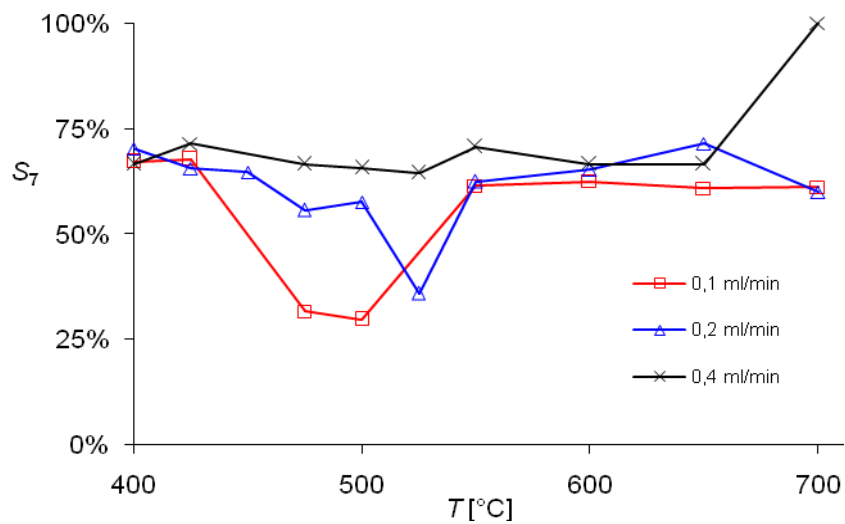


Abbildung 4: Temperaturabhängigkeit der relativen Selektivität für 2,5-Xylenol (**7**) bei der Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol an MgO für ausgewählte Flussraten (*m*-Kresol/MeOH: 1/8; Katalysator: 10 g MgO)

Die erste Aussage, die man zu diesen Abbildungen treffen kann, ist die, dass **7** im Vergleich zu **6** immer bevorzugt gebildet wird. Die Methylierung in *p*-Stellung zur bereits vorhandenen Methylgruppe ist demnach gegenüber der Methylierung an der *o*-Position begünstigt. Dies lässt sich durch die sterische Abschirmung der *o*-Position erklären (vgl. Schema 5).

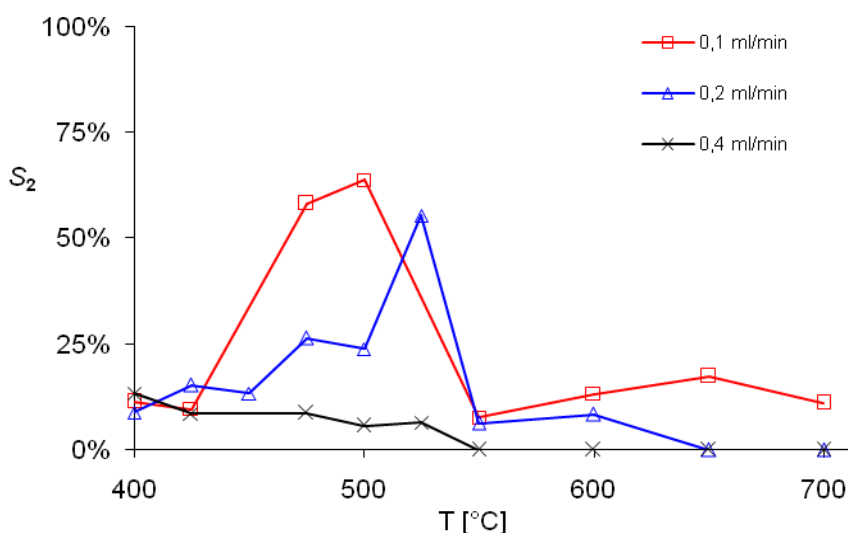


Abbildung 5: Temperaturabhängigkeit der relativen Selektivität für 2,3,6-TMP (**2**) bei der Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol an MgO für ausgewählte Flussraten (*m*-Kresol/MeOH: 1/8; Katalysator: 10 g MgO)

Die zweite Aussage, die sich aus den Abbildungen ableiten lässt, ist die, dass die Selektivitäten beider Xylenole mit steigender Temperatur leicht abfallen. Da mit steigender Temperatur die Bildung dreifach methylierter Produkte vorerst zunimmt, steigt auch die relative Selektivität von **2** bis zu einer Temperatur von etwa 525 °C an, wie in Abbildung 5 zu erkennen ist.

Bei Temperaturen unterhalb von 450 °C verschiebt sich das Verhältnis **7** : **6** : **2** zu etwa 3 : 1 : 1. Diese Erkenntnis konnte durch Arbeiten von Crocellà et al. bestätigt werden, die bei der Untersuchung des Einflusses der Basizität auf das Selektivitätsverhalten von MgO-Metall-Mischoxiden auf die Methylierung von *m*-Kresol zu ähnlichen Resultaten kamen [68]. Demnach entsteht primär **7** (2,5-Xylenol), wenn der Katalysator eher basische Oberflächeneigenschaften, wie sie MgO besitzt, aufweist. Steigt die Temperatur an, so ändert sich dieses Verhältnis zugunsten von **2**. Oberhalb einer Temperatur von 525 °C nimmt die Selektivität für **2** wieder stark ab, zusätzlich fällt auch die Selektivität für **6**, weshalb **7** dann das einzige *o*-methylierte Produkt ist.

In den ersten Versuchen konnte kein Zusammensintern der MgO-Partikel beobachtet werden. Daher sind diese für den Einsatz im gewählten Temperaturbereich als Trägermaterial geeignet.

3.2.2 Reaktionen an Fe- und Al-beladenem Magnesiumoxid

Nachdem feststand, dass der Einsatz von Magnesiumoxid als Katalysator für die Reaktion nach Schema 5 und somit wahrscheinlich auch als Trägermaterial von Vorteil ist, wurden Katalysatoren präpariert, die verschiedene Metalle, geträgert auf der Oberfläche von MgO-Partikeln, enthalten. Das Ziel dieses Vorgehens bestand in der Absenkung des Temperaturfensters, in dem akzeptable Umsätze und Selektivitäten erreicht werden.

Tabelle 3: Untersuchte Eisen-haltige Katalysatoren

Katalysator	Precursor
Fe(1)MgO	Fe(acac) ₃
Fe(1)K(0,02)MgO	Fe(acac) ₃ / K-Tartrat
Fe(0,6)Mo(0,4)MgO	Fe(acac) ₃ / MoO ₂ (acac) ₂
Fe(5)MgO	Fe(acac) ₃

Dazu wurden zuerst Katalysatoren mit unterschiedlichen Massengehalten an Eisen nach dem Nassimprägnierungsverfahren präpariert. Zusätzlich wurde ein Katalysator hergestellt, bei dem Eisen teilweise durch Molybdän ersetzt wurde. Einem weiteren Katalysator wurden geringe Mengen an Kalium zugefügt, um den Einfluss auf die Aktivität zu untersuchen. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die ersten ausgewählten Katalysatoren und die dafür genutzten Precursorverbindungen.

Diese Katalysatoren wurden in der bewährten Apparatur bei einer Förderrate von 0,2 ml min⁻¹ getestet. In Abbildung 6 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefasst. Zum Vergleich der Katalysatoren ist der Versuch mit reinem MgO ebenfalls dargestellt.

Während die Umsatz-Temperatur-Kurve für reines MgO ein Maximum bei 525 °C durchläuft, ist zu erkennen, dass die Umsätze von 5 bei allen beschichteten Katalysatoren mit steigender Temperatur abnehmen. Zudem lässt sich ablesen, dass sich die Umsätze für die verschiedenen beschichteten Katalysatoren nur im niedrigen Temperaturbereich unterscheiden.

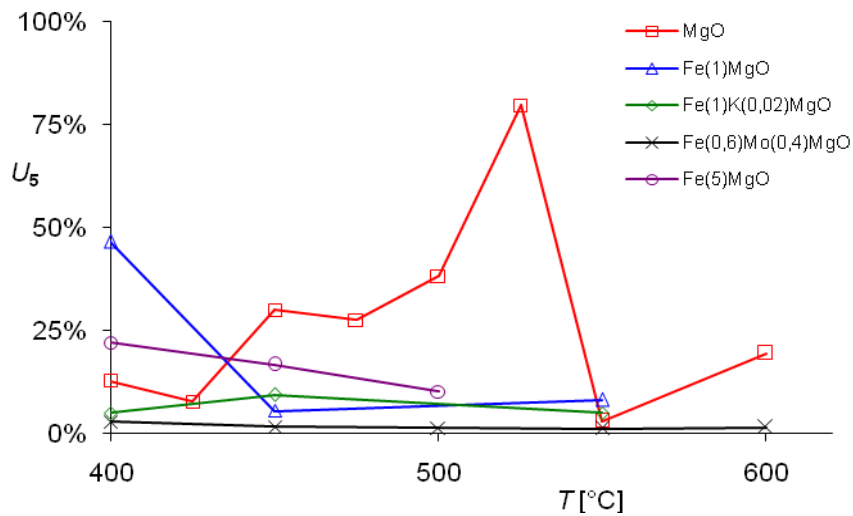


Abbildung 6: Temperaturabhängigkeit des Umsatzes an *m*-Kreso (**5**)l bei der Gasphasenmethylierung an verschiedenen Katalysatoren (*m*-Kresol/MeOH: 1/8; Förderrate: 0,2 mlmin⁻¹;Katalysator: 10 g)

Im Gegensatz dazu wird die Selektivität der *o*-methylierten Produkte **6**, **7** und **2** nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom verwendeten Katalysator beeinflusst (siehe Abbildung 7).

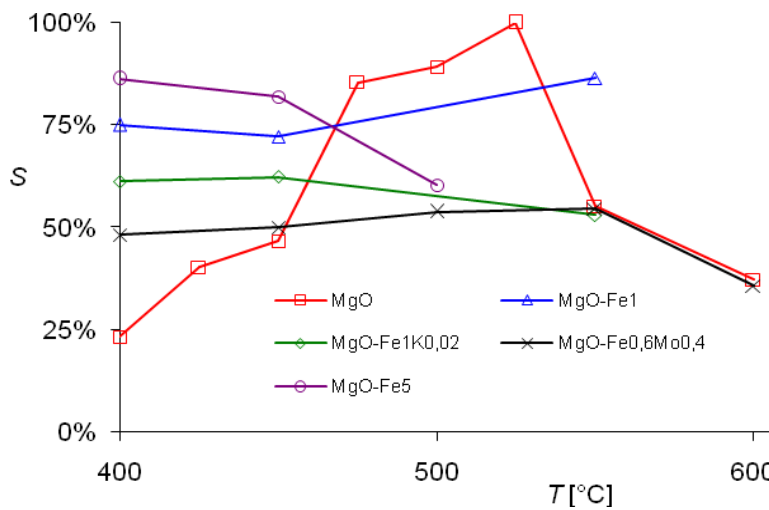


Abbildung 7: Temperaturabhängigkeit der Selektivität der *o*-methylierten Produkte bei der Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol an verschiedenen Katalysatoren (*m*-Kresol/MeOH: 1/8; Förderrate: 0,2 mlmin⁻¹;Katalysator: 10 g)

Während die Selektivität der *o*-methylierten Produkte bei den reinen Eisenkatalysatoren Werte um 75% erreichen, schneiden die beiden Katalysatoren mit zusätzlichen Metallen deutlich schlechter ab. Daraus lässt sich ableiten, dass Eisen generell als Katalysator für die

Gasphasenmethylierungen von **5** geeignet ist [68]. Generell sollen Mischmetallkatalysatoren mit saurem und basischem Charakter für die *o*-Methylierung von Phenolen gut geeignet sein [40].

Die Selektivitäts-Temperatur-Kurven deuten darauf hin, dass Katalysatoren, die mit Eisen beschichtet sind, schon bei geringeren Temperaturen gute Selektivitäten zu **6**, **7** und **2** aufweisen. Diese Beobachtung deckt sich mit denen von Rao et al. [62], die bei der Verwendung von Ni- und Co-substituiertem Eisenoxid ähnliche Feststellungen machten. Ob diese Ergebnisse jedoch Folge eines Synergieeffektes zwischen MgO und Eisen sind, lässt sich nicht sagen, da Voll-Eisen-Katalysatoren mit vergleichbaren Partikeleigenschaften wie Korngröße und Oberflächen nicht im Fokus der Untersuchungen standen.

Bei dem Katalysator mit 5 Ma% Fe konnte nach der Reaktion eine Versinterung festgestellt werden. Daher wurden in den folgenden Untersuchungen nur noch Katalysatoren mit geringerer Beladung präpariert und getestet.

Der Zusatz von einer sehr geringen Menge Kalium (0,02 Ma%) als Promoter wirkt sich auf die Reaktion negativ aus und führt zu geringen Umsätzen und reduzierten Selektivitäten. Die Substitution eines Anteils der Aktivkomponente Eisen durch Molybdän hat ebenfalls nicht zu einer Verbesserung bezüglich des Umsatzes an **5** und der Selektivität für die *o*-Methylierungsprodukte geführt. Deshalb wurden keine weiteren Katalysatoren auf Basis von Kalium bzw. Molybdän präpariert und getestet.

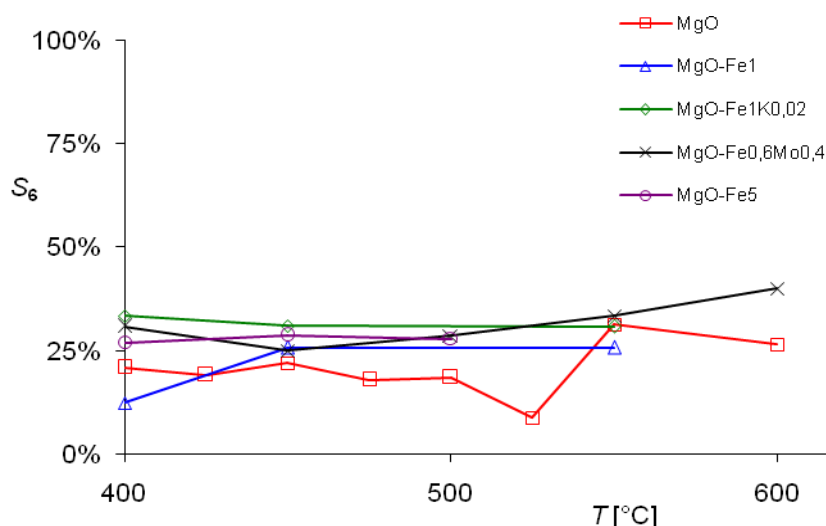


Abbildung 8: Temperaturabhängigkeit der relativen Selektivität für 2,3-Xylenol (**6**) bei der Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol an verschiedenen Flussraten (*m*-Kresol/MeOH: 1/8; Förderrate: 0,2 ml min⁻¹; Katalysator: 10 g)

Wie aus den Abbildungen 8-10 zu erkennen ist, ist das Verhältnis der *o*-Methylierungsprodukte **6**, **7** und **2** nahezu konstant, also beinahe unabhängig von Reaktionstemperatur und eingesetztem Katalysator.

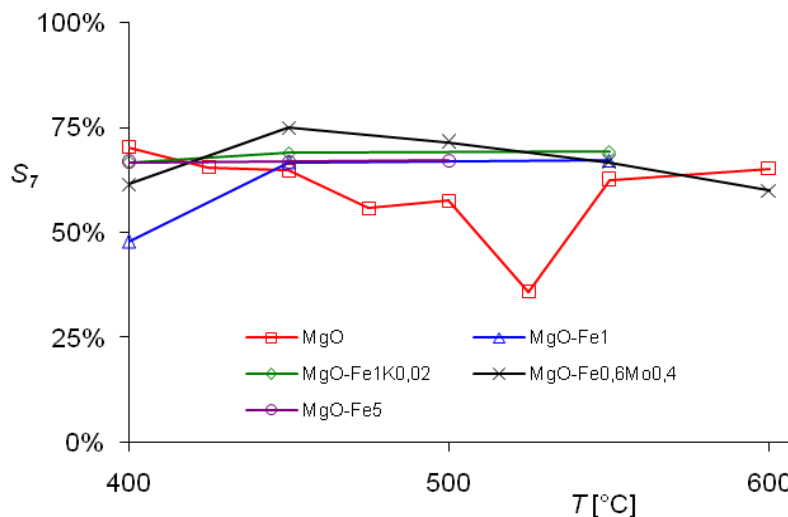


Abbildung 9: Temperaturabhängigkeit der relativen Selektivität für 2,5-Xylenol (**7**) bei der Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol an verschiedenen Katalysatoren (*m*-Kresol/MeOH: 1/8; Förderrate: 0,2 ml min⁻¹; Katalysator: 10 g)

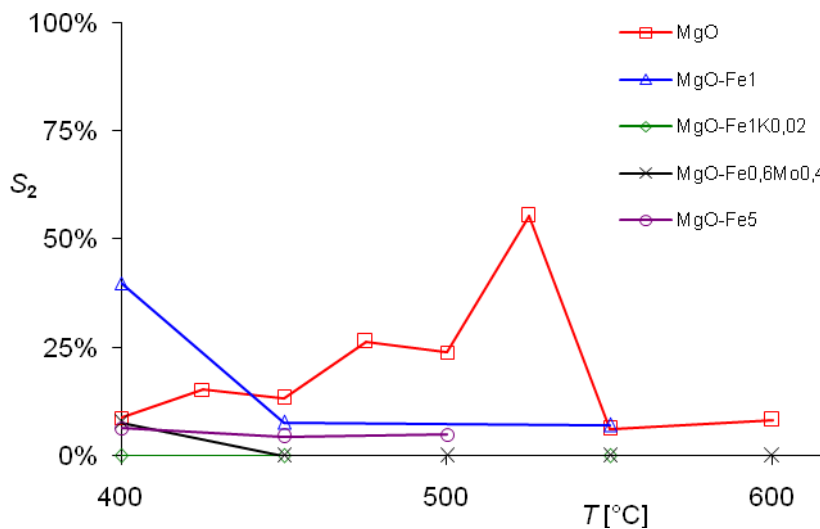


Abbildung 10: Temperaturabhängigkeit der relativen Selektivität für 2,3,6-TMP (**2**) bei der Gasphasenmethylierung an verschiedenen Katalysatoren (*m*-Kresol/MeOH: 1/8; Förderrate: 0,2 ml min⁻¹; Katalysator: 10 g)

Da sich zeigte, dass sich der Einsatz von MgO, welches ausschließlich mit Eisen beschichtet ist, positiv auf die Methylierung von **5** auswirkt, wurden verschiedene Untersuchungen vorgenommen, um diese begünstigende Beeinflussung zu optimieren. Es wurden ferner

Katalysatoren mit dem gleichen Katalysatorprecursor ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) eingesetzt, die sich in ihren Beladungen von $\text{Fe}(1)\text{MgO}$ unterschieden. Zudem wurden andere Precursorverbindungen getestet, wobei die Beladung bei 1 Ma% konstant gehalten wurde, um die Vergleichbarkeit zu den bisherigen Ergebnissen zu gewährleisten. Darüber hinaus wurden bei gleichem Precursor und gleicher Beladung Untersuchungen zur Calcinierungsdauer und Calcinierungstemperatur angestellt. Dazu wurden von diesem Punkt an differenzielle Proben genommen (alle 30 min eine Sammelprobe), um die Dynamik der Reaktion zu verfolgen.

All die in diesem Zuge präparierten Katalysatoren wurden, wie oben bereits beschrieben, in der Methylierungsreaktion nach Schema 5 eingesetzt und ihr Umsatz- und Selektivitätsverhalten untersucht.

Da sich zeigte, dass die mit Fe beschichteten Katalysatoren höhere Umsätze und Selektivitäten erreichen, wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur für $\text{Fe}(1)\text{MgO}$ nochmals untersucht. Dazu wurde die Temperatur im Bereich von 300 bis 450 °C variiert. Der Einfluss der Förderrate wurde dabei ebenfalls variiert (0,05 bzw. 0,1 ml min^{-1}).

Die Resultate für die höhere Förderrate finden sich in Abbildung 11, diejenigen für die niedrigere Förderrate in Abbildung 12.

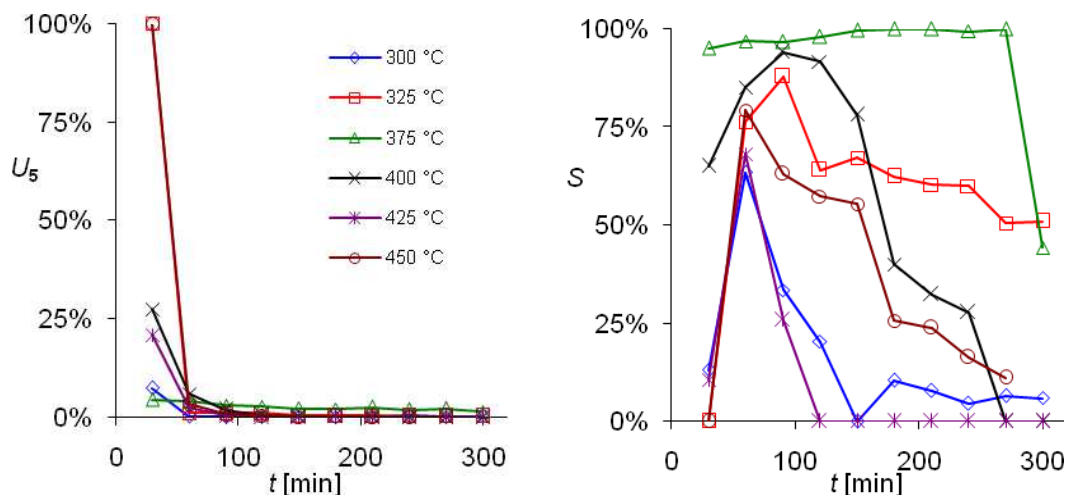


Abbildung 11: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von *m*-Kresol (5, rechts) und der Selektivitäten zu den *o*-methylierten Produkten für die Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (*m*-Kresol/MeOH: 1/8; Förderrate: 0,1 ml min^{-1} ; Katalysator: 5 g $\text{Fe}(1)\text{MgO}$)

Die Resultate der Zeit-Umsatz-Kurven für beide Förderraten legen den Schluss nahe, dass eine Variation der Förderrate, und damit einhergehend der Verweilzeit, nur einen geringen Einfluss auf den Umsatz hat. Die Verdopplung der Förderrate hat eine Erhöhung des Umsatzes für niedrige Reaktionstemperaturen von 5-25 auf 25-40% zur Folge.

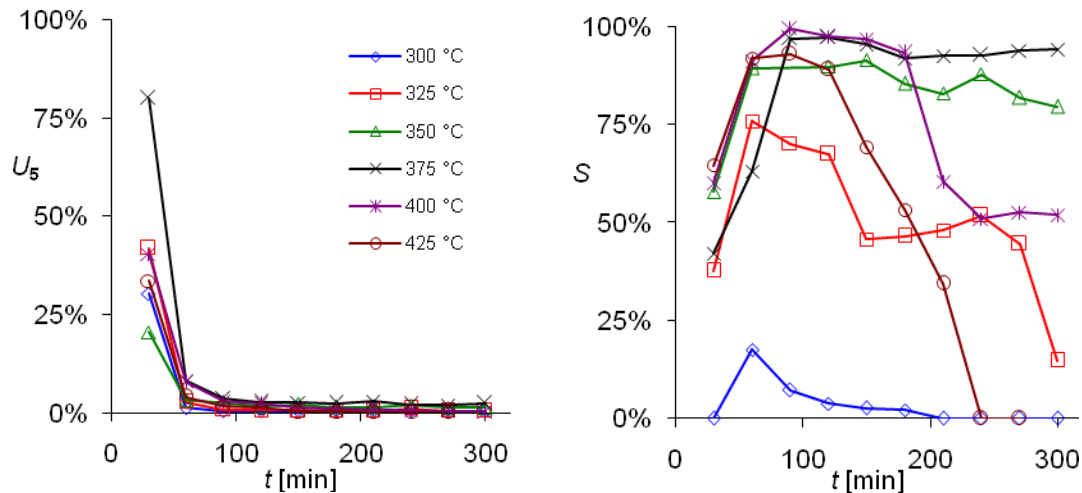


Abbildung 12: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von *m*-Kresol (**5**, rechts) und der Selektivitäten zu den *o*-methylierten Produkten für die Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (*m*-Kresol/MeOH: 1/8; Förderrate: 0,05 ml min⁻¹; Katalysator: 5 g Fe(1)MgO)

Daraus wird ebenfalls ersichtlich, dass die Reaktionstemperatur selbst auch einen großen Einfluss ausübt. Die hier angegebenen Temperaturen beziehen sich nicht auf die Temperaturen des Katalysatorbettes, sondern auf diejenige des Heizmantels, die etwa 30 K höher war. Allgemein führen höhere Reaktionstemperaturen zu höheren Umsätzen. Die Desaktivierung scheint hingegen unabhängig von der Reaktionstemperatur zu sein. Aus den Zeit-Selektivitätskurven können keine eindeutigen Schlüsse gezogen werden. Allerdings lässt sich in beiden Fällen erkennen, dass Temperaturen von weniger als 375 °C (also etwa 345 °C im Katalysatorbett) zu geringeren Selektivitäten führen.

Vergleicht man die Förderraten miteinander, wird deutlich, dass eine Verringerung dieser mit einer Verringerung der Selektivitäten einhergeht. Darüber hinaus ist ein Abfall der Selektivitäten auf ein niedrigeres Niveau innerhalb kürzerer Zeiten zu beobachten.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurden die weiteren Untersuchungen bei einer Reaktionstemperatur (*T* im Katalysatorbett) von 350 °C und einer Förderrate von 0,1 ml min⁻¹ durchgeführt.

Zur Untersuchung des Einflusses der Katalysatorbeladung wurden Katalysatoren mit Eisenbeladungen von 0,05-2 Ma% eingesetzt. Tabelle 4 gibt eine Übersicht über diese Katalysatoren.

Die Experimente mit verschiedenen Beladungen wurden bei einer konstanten Temperatur von 350 °C mit einer Förderrate der Substrat-Methanol-Mischung von 0,1 ml min⁻¹ und unter Verwendung von jeweils 5 g Katalysator durchgeführt.

Tabelle 4: Fe-MgO-Katalysatoren mit verschiedenen Beladungen und aus verschiedenen Precursorverbindungen

Bezeichnung	Fe-Precursor ^{a)}
Fe(1)MgO	Fe(acac) ₃
Fe(0,5)MgO	Fe(acac) ₃
Fe(0,1)MgO	Fe(acac) ₃
Fe(0,05)MgO	Fe(acac) ₃
Fe(2)MgO	Fe(acac) ₃
Fe(1)MgO-N	Fe(NO ₃) ₃
Fe(1)MgO-S	FeSO ₄
Fe(1)MgO-C2	FeCl ₂
Fe(1)MgO-C3	FeCl ₃
Fe(1)MgO-A	Fe(AcO) ₃
Fe(1)MgO-H2	K ₄ [Fe(CN) ₆]×3 H ₂ O
Fe(1)MgO-H3	K ₃ [Fe(CN) ₆]
Fe(1)MgO-Cp	FeCp ₂
Fe(1)MgO-Di	[FeCp(CO) ₂] ₂

Um eine Vergleichbarkeit zu vorherigen Untersuchungen zu gewährleisten, wurde ebenfalls reines MgO als Katalysator getestet. Abbildung 13 zeigt die kinetischen Kurven für die Umsetzung von **1** bei der Verwendung der verschiedenen Katalysatoren, die sich in ihrem Eisengehalt unterscheiden.

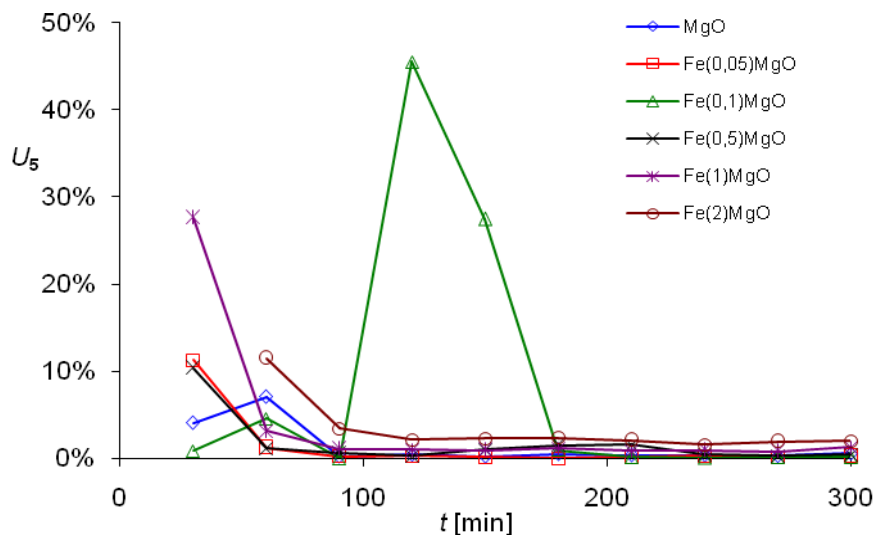


Abbildung 13: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von *m*-Kresol (**5**) bei der Gasphasenmethylierung an Katalysatoren mit verschiedenen Fe-Beladungen (*m*-Kresol/MeOH: 1/8; Förderrate: 0,1 ml min⁻¹; T: 350 °C; Katalysator: 5 g)

Die Umsatzraten aller Katalysatoren nahmen im Verlauf der Reaktionszeit signifikant ab. Eine Ausnahme stellte hier Fe(0,1)MgO dar: Im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren zeigte sich für dieses Material ein Umsatzmaximum in Höhe von etwa 45% bei einer Reaktionszeit von 120 min.

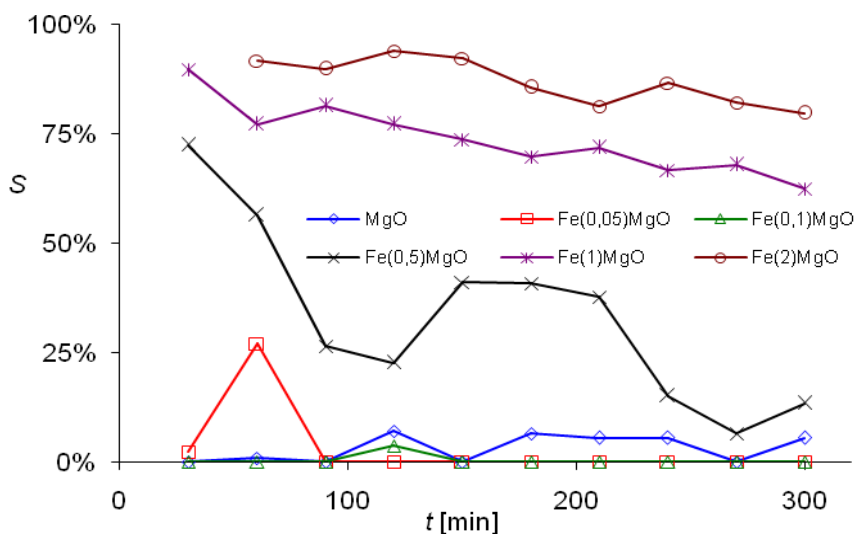


Abbildung 14: Zeitlicher Verlauf der Selektivitäten zu den *o*-methylierten Produkten bei der Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol an Katalysatoren mit verschiedenen Fe-Beladungen (*m*-Kresol/MeOH: 1/8; Förderrate: 0,1 ml min⁻¹; T: 350 °C; Katalysator: 5 g)

Ungeachtet des starken Verlustes der Aktivität aller Katalysatoren im zeitlichen Verlauf der Reaktion ist deutlich erkennbar, dass sich der Einsatz von Katalysatoren mit höherem Eisengehalt positiv auf die Umsetzung von **5** ist. Wie bereits zu erwarten war, führte die Anwendung von reinem MgO zu äußerst geringen Umsätzen. Das Maximum dieses Katalysators für den Umsatz wurde bei Temperaturen zwischen 450 und 500 °C beobachtet.

In Abbildung 14 sind die zeitabhängigen Selektivitäten zu den *o*-methylierten Produkten **6**, **7** und **2** für die unterschiedlich beladenen Fe-Katalysatoren aufgezeigt. Die teilweise auftretenden Differenzen zu 100% deuten auf die Bildung von anderen Produkten hin. Hauptnebenprodukt war hier wieder **12**. Als weitere Nebenprodukte traten in diesem **11** und **13**. Während im ersten Fall eine unerwünschte *p*-Methylierung erfolgte, wurde im zweiten Fall das weniger zugängliche Isomer gebildet, welches auf dem Syntheseweg zu **1** weiter verwendet werden könnte. Festzuhalten ist, dass höhere Beladungen mit Eisen generell zu erhöhten Selektivitäten zu den gewünschten Produkten **6**, **7** und **2** führen. Für Fe-Beladungen von mehr als 1 Ma% schien diese erhöhte Selektivität unabhängig von der Reaktionszeit und damit auch unabhängig vom Umsatz zu sein. Der Abfall der Selektivität für diese Katalysatoren war im Vergleich zu den anderen Katalysatoren relativ gering, während beim Einsatz von Fe(0,5)MgO ein signifikanter Rückgang der Selektivität zu beobachten war. Wurde die Fe-Beladung darüber hinaus noch weiter bis hin zum unbeschichteten MgO verringert, so nahmen auch die Produktselektivitäten weiter deutlich ab.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde der Einfluss des Fe-Precursors auf den Verlauf der Reaktion untersucht. In Tabelle 4 sind die dafür hergestellten Katalysatoren aufgelistet. In Abbildung 15 sind die zeitabhängigen Umsätze dieser Katalysatoren dargestellt.

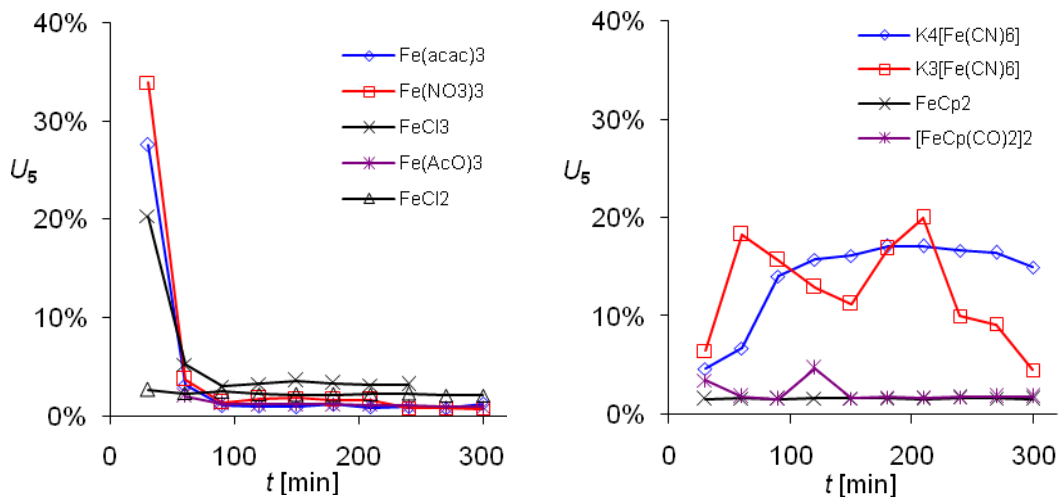


Abbildung 15: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von *m*-Kresol (5) bei der Gasphasenmethylierung an Katalysatoren mit verschiedenen Eisenprecursoren ($T_{\text{calc.}}$: 400 °C; $t_{\text{calc.}}$: 3 h; *m*-Kresol/MeOH: 1/8; Förderrate: 0,1 ml min⁻¹; T : 350 °C; Katalysator: 5 g)

Bezüglich des Umsatzverhaltens können diese Katalysatoren in drei Gruppen eingeteilt werden:

1. Katalysatoren, die auf $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 und $\text{Fe}(\text{AcO})_3$ basieren, zeigten anfänglich einen hohen Umsatz, gefolgt von einem starken Abfall bis auf ca. 5% im stationären Bereich.
2. Auf FeCl_2 , FeCp_2 und dem Dimeren $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ basierende Katalysatoren zeigten von Beginn an Umsätze von weniger als 5%.
3. Katalysatoren, die auf den Hexacyanoferraten $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ basieren, zeigten Umsätze im Bereich von 15-20% über den gesamten Temperaturbereich, wobei $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bei Reaktionszeiten von mehr als 210 min einer Desaktivierung unterliegt.

Das Verhalten der Gruppen 1 und 2 bezüglich des Umsatzes korrelierte mit der Oxidationsstufe des Eisens in der eingesetzten Precursorverbindung. Katalysatoren, die auf Eisen(III)-Verbindungen basierten, zeigten zu Beginn der Reaktion einen hohen Umsatz und schienen im Verlauf der Reaktion einer Desaktivierung zu unterliegen. Die Umsätze im stationären Bereich lagen etwa auf dem Niveau, welches für die Eisen(II)-Verbindungen auftrat. Diese Feststellungen legten nahe, dass auch nach der Calcinerung unterschiedliche Spezies vorliegen, die im Laufe der Reaktion in eine einheitliche Form umgewandelt wurden. Es muss allerdings erwähnt werden, dass der Katalysator Fe(1)MgO-Cpeine sehr geringe Beladung aufwies, da der Precursor, Ferrocen, während des Calciniere ns teilweise durch Sublimation verloren ging.

Für die Hexacyanoferrate galt die obige Schlussfolgerung hinsichtlich der Oxidationsstufe des Eisens allerdings nicht. Mögliche Erklärungen finden sich in den Ergebnissen der Elementaranalysen und der Untersuchungen mittels thermogravimetrischer Analyse (siehe spätere Tabellen 9, 10, 11 und 12).

Die beiden Katalysatoren zeigten über den gesamten Reaktionsverlauf Umsätze von etwa 17%. Allerdings zeigte der Katalysator mit $K_3[Fe(CN)_6]$ als Precursor, ähnlich wie andere Fe(III)-basierte Katalysatoren, während der Reaktion eine Desaktivierung. Das Fe(II)-Analogon $K_4[Fe(CN)_6]$ war jedoch nach einer anfänglichen Aktivierung über die Reaktionszeit stabil.

Die Selektivitäten zu den Zielprodukten sind in Abbildung 16 dargestellt und sind für alle dort eingesetzten Katalysatoren auf einem hohen Niveau.

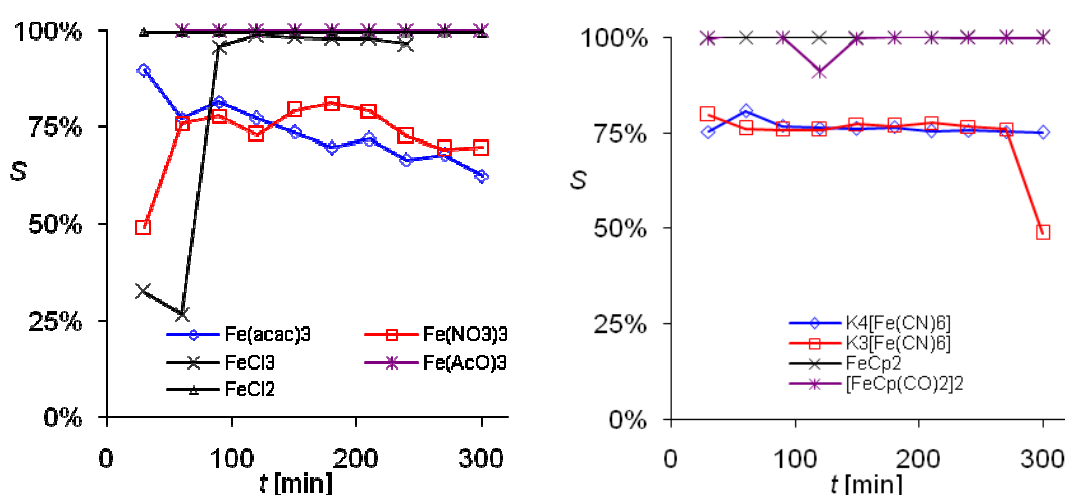


Abbildung 16: Zeitlicher Verlauf der Selektivitäten zu den *o*-methylierten Produkten bei der Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol an Katalysatoren mit verschiedenen Eisenprecursor ($T_{calc.}$: 400 °C; $t_{calc.}$: 3 h; *m*-Kresol/MeOH: 1/8; Förderrate: 0,1 ml min⁻¹; T : 350 °C; Katalysator: 5 g)

In diesem Fall kann keine Gruppierung der Katalysatoren wie oben vorgenommen werden, da kein signifikanter Unterschied zwischen den verwendeten Precursorverbindungen zu erkennen ist. Zusätzlich zu den *o*-methylierten Produkte **6**, **7** und **2** konnte bei dem Einsatz der Hexacyanoferrate auch das Nebenprodukt 3,4-Xylenol nachgewiesen werden.

In Abbildung 17 ist ω über den Reaktionsverlauf dargestellt. Dabei ist ω das Verhältnis von **6** + **7** zu **11**.

$$\omega = \frac{S_6 + S_7}{S_{11}} \quad (1)$$

Dieses Verhältnis blieb über die untersuchte Reaktionszeit hinweg in etwa konstant und ist damit unabhängig vom Umsatz. Das bedeutet, dass **5** hauptsächlich in der 2- oder der 5-Position substituiert wird.

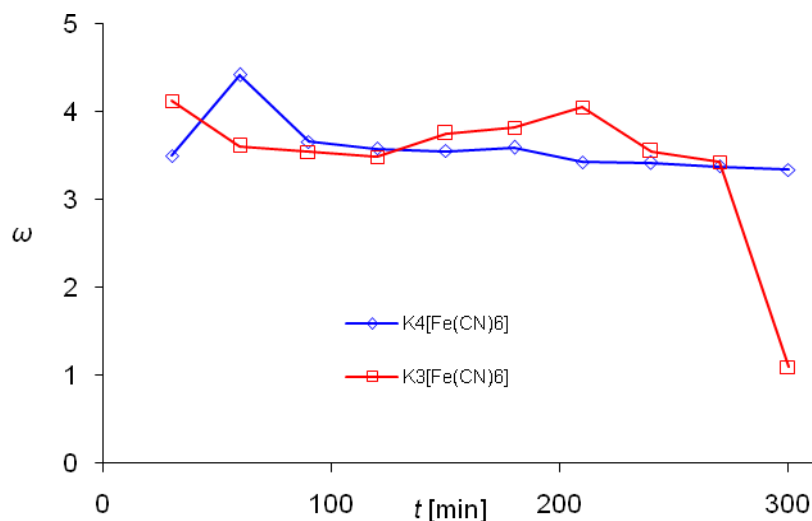


Abbildung 17: Verhältnis ω (nach Gleichung 1) während der Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol an Katalysatoren mit Hexacyanoferraten als Eisenprecursoren ($T_{\text{calc.}}$: 400 °C; $t_{\text{calc.}}$: 3 h; *m*-Kresol/MeOH: 1/8; Förderrate: 0,1 ml min⁻¹; T : 350 °C; Katalysator: 5 g)

In weiteren Untersuchungen wurden die Calciniierungsbedingungen variiert, um deren Einfluss auf das Umsatz- und Selektivitätsverhalten zu studieren. Die Calciniierung der Präkatalysatoren und damit die Fixierung des Eisens auf der Trägeroberfläche erfolgte üblicherweise für drei Stunden bei 400 °C im Muffelofen an Luft. Um Einflüsse der Parameter Calciniierungstemperatur $T_{\text{calc.}}$ und Calciniierungsdauer $t_{\text{calc.}}$ aufzudecken, wurden Katalysatoren des Typs Fe(1)MgO

präpariert und bei verschiedenen Temperaturen (200-900 °C) oder für verschiedene Zeiten calciniert (1-3 h). In allen Fällen wurde Fe(acac)₃ als Precursorverbindung eingesetzt. Tabelle 5 gibt einen Überblick über diese Katalysatoren.

Tabelle 5: Übersicht über verwendete Katalysatoren, Calciniierungszeiten und Calciniierungstemperaturen

Bezeichnung	$T_{\text{calc.}}$ [h]	$T_{\text{calc.}}$ [°C]
Fe(1)MgO-X1	1	400
Fe(1)MgO-X2	2	400
Fe(1)MgO-X3 = Fe(1)MgO	3	400
Fe(1)MgO-Y1	3	200
Fe(1)MgO-Y2	3	300
Fe(1)MgO-Y3 = Fe(1)MgO	3	400
Fe(1)MgO-Y4	3	500
Fe(1)MgO-Y5	3	600
Fe(1)MgO-Y6	3	700
Fe(1)MgO-Y7	3	800
Fe(1)MgO-Y8	3	900

Die Ergebnisse der Austestung der Katalysatoren Fe(1)MgO-Y1 bis Fe(1)MgO-Y8 bezüglich des Umsatzes an **5** und der Selektivitäten zu **6**, **7** und **2** sind in den Abbildungen 18 bzw. 19 zusammengefasst.

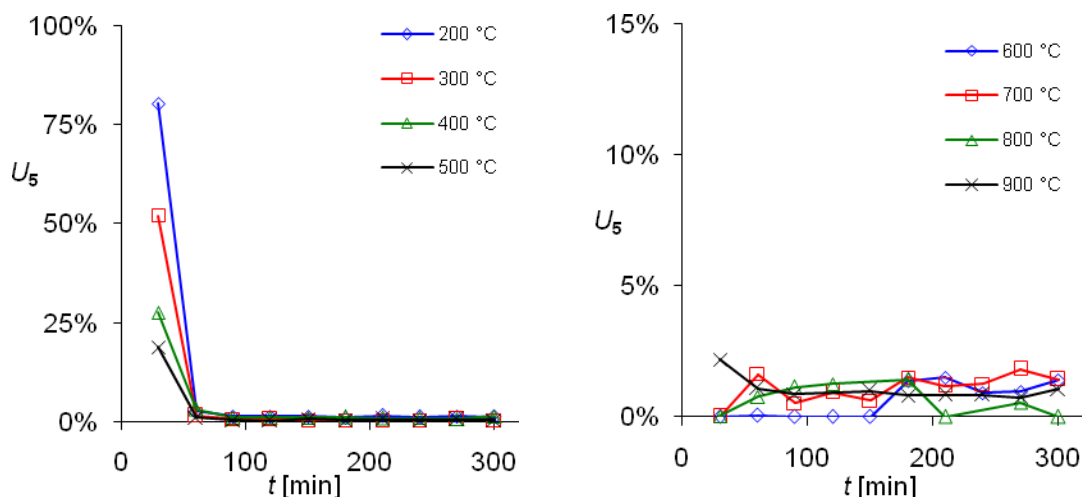


Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von *m*-Kresol (**5**) bei der Gasphasenmethylierung an Katalysatoren mit verschiedenen Calciniierungstemperaturen ($t_{\text{calc.}}$: 3 h; *m*-Kresol/MeOH: 1/8; Förderrate: 0,1 ml min⁻¹; T : 350 °C; Katalysator: 5 g)

Das in Abbildung 15 auf der linken Seite zu beobachtende Deaktivierungsverhalten ändert sich auch bei der Variation der thermischen Behandlung der Präkatalysatoren nicht (siehe Abbildung 36

18): Nach einer Reaktionszeit von 60 min sinken die Umsätze für Katalysatoren mit einer Calciniertemperatur von weniger als 600 °C unabhängig von der Calciniertemperatur auf etwa 5%. Die Versuche zeigen also, dass die Temperatur während der Calciniertemperatur einen maßgeblichen Einfluss auf die Startaktivität der Katalysatoren hat.

Diese Tatsache deutet darauf hin, dass in den ersten Minuten der Reaktion eine Präformierung eines stabilen Katalysators erfolgte. Wurden hingegen Katalysatoren bei $T_{\text{calc.}} \geq 600 \text{ °C}$ eingesetzt, so liegen von Anfang an stabile Reaktionsbedingungen vor. Innerhalb der Phase stabiler Bedingungen schwankten die Umsätze zum jeweiligen Messzeitpunkt um einen Mittelwert von ca. $3 \pm 2\%$.

Die Tatsache, dass bei Calciniertemperaturen $\leq 500 \text{ °C}$ eine Präformierungsphase auftrat, deutet auf eine unzureichende Temperatur zur dauerhaften Fixierung des Katalysators auf der Trägeroberfläche hin.

Allerdings könnten beim Calciniertemperaturen bei niedrigeren Temperaturen metastabile Phasen gebildet werden, die bei einem Einsatz in Hochtemperaturbehandlungen aus thermodynamischen Gründen nicht mehr gebildet werden können. Beim Betrachten des Zusammenhangs zwischen Calciniertemperatur und der Selektivität zu den *o*-methylierten Produkten **6**, **7** und **2** fallen auch hier signifikante Unterschiede auf (Abbildung 19).

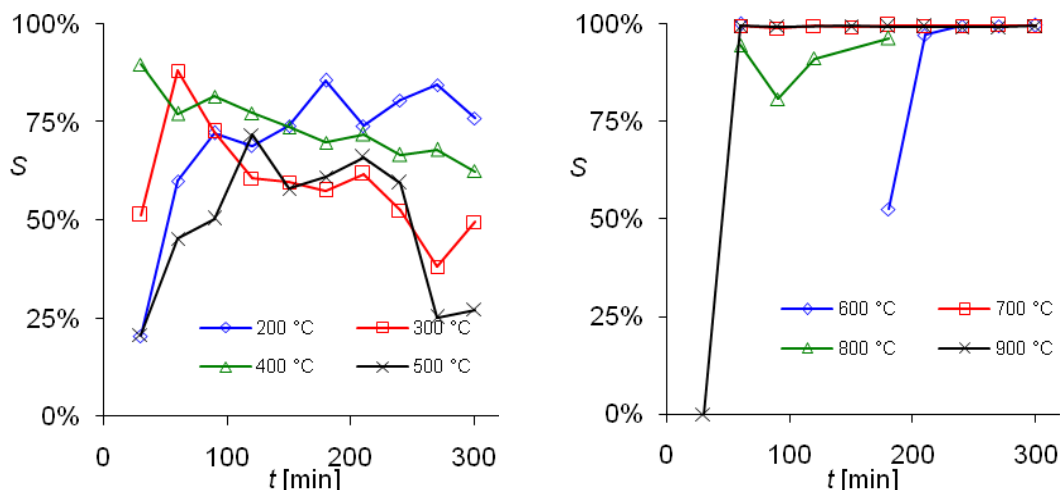


Abbildung 19: Zeitlicher Verlauf der Selektivitäten zu den *o*-methylierten Produkten für die Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol an Katalysatoren mit verschiedenen Calciniertemperaturen ($t_{\text{calc.}}$: 3 h; *m*-Kresol/MeOH: 1/8; Förderrate: $0,1 \text{ ml min}^{-1}$; T : 350 °C ; Katalysator: 5 g)

Beim Einsatz von Katalysatoren mit einer Calciniertemperatur $\leq 500 \text{ °C}$ traten im steady-state-Bereich, also dem Bereich, in dem sich der Umsatz über die Zeit nur marginal änderte,

Selektivitätsmaxima um 80-85% auf. Eine Behandlung der Präkatalysatoren bei höheren Temperaturen führt hingegen zu Systemen, die Selektivitäten bis >99% aufweisen.

Katalysatoren, welche bei hohen Temperaturen calciniert wurden, zeigten im Reaktionsverlauf frühzeitig stabile Bedingungen. Die Umsätze im steady-state-Bereich lagen bei 2-5%. Darüber hinaus hatten Calciniertemperaturen von ≥ 600 °C die Bildung von Katalysatoren zur Folge, die mit einer Selektivität von >99% die Zielprodukte bildeten. Bei diesen Katalysatoren wurden des Weiteren ausschließlich **6** (2,3-Xylenol) und **7** (2,5-Xylenol) gebildet. Im Falle von Fe(1)MgO-Y5 und -Y6 ($T_{\text{calc.}} = 600$ bzw. 700 °C) lag das Verhältnis dieser Produkte bei 2:3, bei noch höheren Calciniertemperaturen wurde ausschließlich die Bildung von **7** beobachtet.

Neben dem Umsatz und der Selektivität beeinflusste die Calciniertemperatur auch die Neigung der Katalysatoren zum Verkoken. Die Morphologie der Katalysatorsysteme blieb aber bei allen Versuchen unverändert. Ein Zusammensintern konnte weder während des Calcinierens noch während der Reaktion festgestellt werden. Auch eine Vernetzung der Katalysatorpartikel durch den abgelagerten Kohlenstoff trat nicht auf.

Auch die Farbänderungen der Katalysatoren während der Reaktion waren, bedingt durch den Grad der Verkokung, von der Calciniertemperatur abhängig. Katalysatoren mit $T_{\text{calc.}} \leq 500$ °C zeigten im Verlauf der Reaktion eine deutliche Verkokung der Katalysatoroberfläche, weshalb diese nach der Reaktion schwarz erschienen. Bei Katalysatoren mit höheren Calciniertemperaturen blieb die Farbe etwa gleich. Abbildung 20 und 21 verdeutlichen diesen Sachverhalt.



Abbildung 20: Katalysator Fe(1)MgO-Y3 nach dem Calcinieren (links) und nach der Reaktion (rechts) ($T_{\text{calc.}}: 400$ °C; $t_{\text{calc.}}: 3$ h; $m\text{-Kresol/MeOH}: 1/8$; Förderrate: $0,1$ ml min^{-1} ; $T: 350$ °C; Katalysator: 5 g)

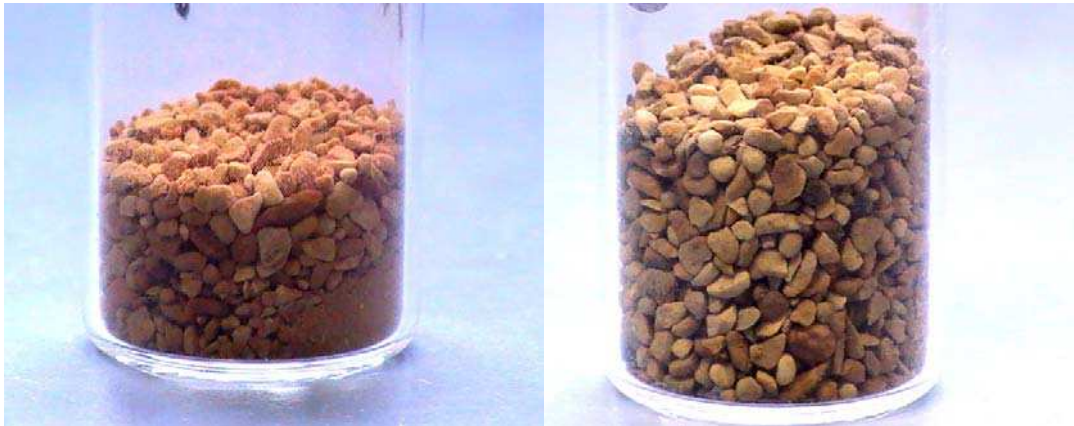


Abbildung 21: Katalysator Fe(1)MgO-Y8 nach dem Calcinieren (links) und nach der Reaktion (rechts)
 ($T_{\text{calc.}}$: 400 °C; $t_{\text{calc.}}$: 3 h; m -Kresol/MeOH: 1/8; Förderrate: 0,1 ml min⁻¹; T : 350 °C; Katalysator: 5 g)

Der Grad der Verkokung könnte ein Grund für das unterschiedliche Verhalten der Katalysatoren zu Beginn der Reaktion sein.

Wie bereits erwähnt, wurde auch die Calcinierungsdauer, $t_{\text{calc.}}$, variiert, um entsprechende Einflüsse auf das Aktivitätsverhalten der Katalysatoren aufzudecken. Dazu wurden die Katalysatoren Fe(1)MgO-X1 bis -X4 aus Tabelle 5 in der Gasphasenmethylierung von **5** getestet.

Die Ergebnisse der Untersuchungen bezüglich Umsatz und der Selektivität zu den *o*-methylierten Produkten sind in Abbildung 22 zusammengefasst.

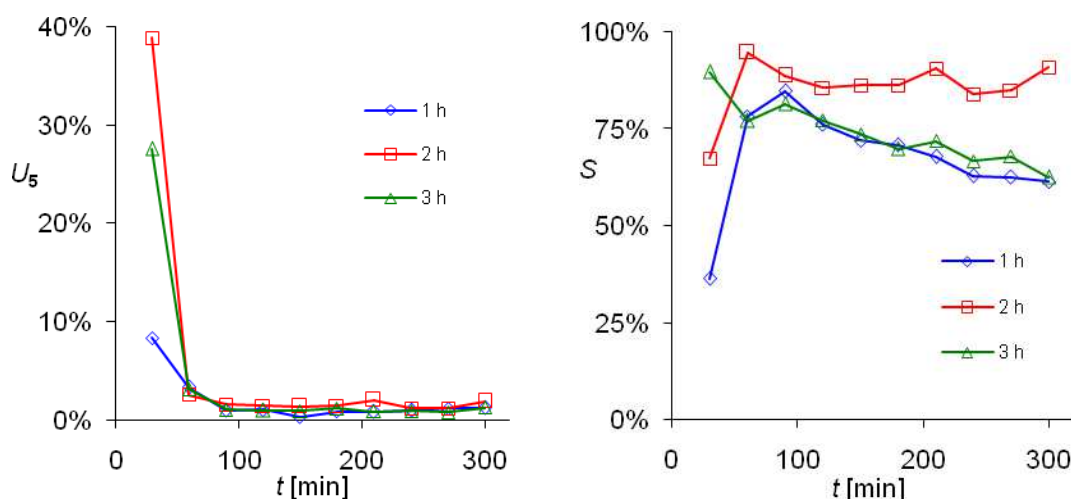


Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an *m*-Kresol (**5**, links) und der Selektivitäten zu den *o*-methylierten Produkten (rechts) für die Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol an Katalysatoren mit verschiedenen Calcinierungszeiten ($T_{\text{calc.}}$: 400 °C; m -Kresol/MeOH: 1/8; Förderrate: 0,1 ml min⁻¹; T : 350 °C; Katalysator: 5 g)

Der Einfluss der Calcinierungsdauer t_{calc} ist weit weniger ausgeprägt als der von T_{calc} . Er machte sich lediglich bei den Anfangsaktivitäten bemerkbar. Kürzere Calcinierungszeiten führten zu verringerten Aktivitäten in der Startphase der Reaktion. Im steady-state-Bereich zeigte der Katalysator mit einer Calcinierungsdauer von 2 h leicht erhöhte Selektivitätswerte im Vergleich zu denen mit 1 bzw. 3 h Calcinierungsdauer.

Tabelle 6: Massebilanz für das Nassimprägnierungsverfahren

Bezeichnung	T_{calc} [°C]	$m_{\text{Fe-Precursor}}$ [mg]	m_1^{b} [g]	m_2^{c} [g]	W^{d} [%]	$\Delta m_{\text{T}}^{\text{e}}$ [mg]
Fe(1)MgO-Y3 = Fe(1)MgO	400	320	10,26	9,96	82	20
Fe(1)MgO-Y4	500	630	10,63	10,08	100	80
Fe(1)MgO-Y5	600	638	10,62	10,11	100	128
Fe(1)MgO-Y6	700	632	10,60	10,04	97	72
Fe(1)MgO-Y7	800	630	10,59	10,10	94	140
Fe(1)MgO-Y8	900	649	10,62	10,04	96	69

^a) Precursor: Fe(acac)₃; Supportmaterial: 10 g MgO; Fe-Beladung: 1 Ma%.

^b) Masse vor dem Calcinieren.

^c) Masse nach dem Calcinieren ($t_{\text{calc}} = 3 \text{ h}$).

^d) Wiederfindungsrate nach Gleichung 1.

^e) Massendifferenz nach Gleichung 2.

Da im Verlauf des Herstellungsprozesses der MgO-geträgerten Fe-Katalysatoren unterschiedliche Precursorverbindungen und damit auch unterschiedliche Lösungsmittel, im Nassimprägnierungs-verfahren eingesetzt und zudem die Calcinierungstemperatur und -zeit variiert wurden, wurde eine Massebilanz für das Nassimprägnierungsverfahren für ausgewählte Katalysatoren erstellt (Tabelle 6). Damit sollte die Güte der Beschichtung nachvollzogen werden.

Vergleicht man die eingewogene Masse an Fe-Precursor mit der Masse an Präkatalysator vor der Calcinierung (m_1), so stellt man eine sehr hohe Wiederfindungsrate (W) fest.

$$W = \frac{m_1 - m_{\text{MgO}}}{m_{\text{Fe-Precursor}}} \quad (2)$$

Es ist folglich davon auszugehen, dass der Precursor erfolgreich auf den Träger aufgebracht werden konnte und er sich nicht am verwendeten Gefäß niedergeschlagen hatte. Für die weitere Interpretation ist die Differenz zwischen den Massen der Katalysatoren vor und nach der Reaktion (Δm_{T}) wichtig. Sie wird wie folgt berechnet:

$$\Delta m_T = m_{Fe-Precursor} - (m_1 - m_2) \quad (3)$$

Diese Größe kann zur Abschätzung der Verteilung der Eisenspezies nach dem Calcinieren einen Anhaltspunkt geben. Da die Calcinierung unter Luft, also oxidierenden Bedingungen, abläuft, ist es sehr wahrscheinlich, dass der Precursor während des Calcinierens in die Eisenoxide Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 überführt wird. Setzt man voraus, dass die wiedergefundenen Mengen an Eisen auf dem Träger ausschließlich vom Precursor stammen können (also $W = 100\%$), ist es möglich, die Stoffmenge des Eisens auf den MgO-Partikeln zu berechnen. Mit Hilfe dieser Daten kann man die Massen für beide Eisenoxide (jeweils für den Fall, dass nur eines der beiden Oxide gebildet wird) berechnen und mit den Werten nach der Calcinierung (Δm_T) vergleichen (siehe Tabelle 7). Die Daten deuten einen Minderbefund an Eisen an. Dies kann zum einen daran liegen, dass nicht die komplette Menge des Precursors auf dem Träger abgeschieden wurde. Zum anderen kann Eisen in diesem Temperaturbereich über die Bildung gasförmiger Verbindungen (wie beispielsweise $FeCp_2$) aus dem System ausgetragen werden. Es ist jedoch ebenso möglich, dass flüchtige Verbindungen in oder auf dem Trägermaterial vorhanden sind, welche die Massenbilanz verfälschen. Um diesem Problem intensiver nachzugehen, wurden thermo-gravimetrische Untersuchungen durchgeführt und der Eisengehalt der Katalysatoren mittels ICP-OES nach entsprechendem Aufschluss analysiert.

Tabelle 7: Gravimetrische Bestimmung der Fe-Spezies nach der Calcinierung

Bezeichnung	$T_{calc.}$ [°C]	n_{Fe} [mmol]	$m_{Fe_2O_3}$ [mg]	$m_{Fe_3O_4}$ [mg]	Δm_T [mg]
Fe(1)MgO-Y3 = Fe(1)MgO	400	1,02	81	79	20
Fe(1)MgO-Y4	500	1,78	142	137	80
Fe(1)MgO-Y5	600	1,81	145	140	128
Fe(1)MgO-Y6	700	1,74	139	134	72
Fe(1)MgO-Y7	800	1,68	134	130	140
Fe(1)MgO-Y8	900	1,76	141	136	69

Die Proben wurden mit Hilfe von HCl aufgeschlossen (siehe Kapitel 6.5.2) und mittels ICP-OES untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Eisengehalte unterschiedlicher Katalysatoren mittels ICP-OES

Katalysator ^{a)}	Fe-Precursor	Calciniierungsbedingungen	Fe-Beladung ^{b)}
		$t_{\text{calc.}}$ [h] / $T_{\text{calc.}}$ [°C]	[Ma%]
MgO	-	-	< 0.0008
Fe(1)MgO-Y3 = Fe(1)MgO	Fe(acac) ₃	3 / 400	1.03 ± 0,18
Fe(1)MgO-Y4	Fe(acac) ₃	3 / 500	0.76
Fe(1)MgO-Y5	Fe(acac) ₃	3 / 600	0.78
Fe(1)MgO-Y6	Fe(acac) ₃	3 / 700	0.83 ± 0,09
Fe(1)MgO-Y7	Fe(acac) ₃	3 / 800	0.75 ± 0,06
Fe(1)MgO-Y8	Fe(acac) ₃	3 / 900	0.76
Fe(1)MgO-H2	K ₄ [Fe(CN) ₆]	3 / 400	1.21 ± 0.07
Fe(1)MgO-H3	K ₃ [Fe(CN) ₆]	"	0.93 ± 0.04

^{a)} Supportmaterial: 10 g MgO; theoretische Fe-Beladung: 1 Ma%.

^{b)} Bei Werten ohne Schwankungsbereich ist die Streuung < 0.005 Ma%.

Zum Vergleich wurde auch der reine Träger untersucht, um Blindwerte registrieren zu können. Der Einfluss der Eisenverbindung auf die Abscheidung wurde am Beispiel von Fe(acac)₃, K₄[Fe(CN)₆] und K₃[Fe(CN)₆] untersucht. Die in Tabelle 8 aufgelisteten Eisengehalte sind Mittelwerte aus mindestens zwei Messungen und unterliegen einer relativ großen Streuung (±0,04 - ±0,18 Ma%). Wahrscheinlichste Ursache dieses Phänomens war die Heterogenität der Katalysatoren, möglicherweise wurden die Precursor nicht homogen auf dem Träger abgeschieden. Ein signifikanter Einfluss der verwendeten Precursoren auf die Menge an Fe auf dem Träger konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Untersuchungen, die mittels ICP-OES durchgeführt wurden, bestätigen im Wesentlichen die Untersuchungen der Massenbilanz, d.h., es liegt ein Minderbefund an Eisen vor.

Generell kann kein Einfluss des eingesetzten Fe-Precursors festgestellt werden. Zwei Ausnahmen von diesem Befund gibt es allerdings: FeCp₂ und [FeCp(CO)₂]₂. Ferrocen (FeCp₂) besitzt einen relativ hohen Dampfdruck (0,03 mm Hg bei 40 °C), daher sollte die Herstellung eines Fe-haltigen Katalysators mit FeCp₂ als Eisenquelle bei Umgebungsdruck stattfinden. Dies hat vor allem auf die Entfernung des Lösungsmittels zum Ende der Imprägnierung einen Einfluss. Der Einsatz des zweikernigen Fe-Komplexes [FeCp(CO)₂]₂ gestaltet sich ebenfalls nicht so einfach, da die vom Hersteller angegebenen Lösungsmittel nicht geeignet sind, den Komplex im befriedigenden Maß zu lösen. Entweder kam es zur Niederschlagsbildung oder der Komplex neigte zum Auskristallisieren.

Wie oben erwähnt, wurden thermogravimetrische Analysen mit dem Ziel durchgeführt, das Zersetzungsverhalten der als Precursor eingesetzten Eisenverbindungen zu untersuchen. Dazu wurden Proben der Präkatalysatoren und einiger frisch calcinierter Katalysatoren bei einer

Heizrate von 10 K min^{-1} im Stickstoffstrom in einer Platinzelle untersucht. Die Auswertung der Versuche wurde im Bereich von 200 bis $600 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgenommen, um Lösungsmittelleffekte zu kompensieren. Die Auswertung erfolgte jedoch nur im Bereich bis $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Eine Übersicht über die Masseverluste ist in den Tabellen 9 und 10 zu finden. Um einen zu großen Verlust an FeCp_2 während des Imprägnierverfahrens durch Sublimation zu vermeiden, wurde der entsprechende Präkatalysator nur bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ calciniert. Die thermische Behandlung von Ferrocen führt zu einer vollständigen Sublimation des Precursors. Darüber hinaus zeigen die Messungen, dass sich alle eingesetzten Precursoren – ausgenommen $\text{Fe}(\text{acac})_3$ und $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ – bei einer Temperatur von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ nur unvollständig zersetzen.

Tabelle 9: Massenverluste der Fe-Precursor mittels TGA

Fe-Precursor	Masseverlust [Ma%]
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	87,6
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	12,8
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	7,7
FeCp_2	-
FeCl_2	16,9
$[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$	82,6

Messbedingungen TGA: Heizrate = 10 Kmin^{-1} bis $600 \text{ }^\circ\text{C}$,
 Atmosphäre: 30 ml min^{-1} Stickstoff, Platinzelle

Bezogen auf die Calciniierungsbedingungen bedeutete dies, dass, bis auf die ausgenommenen Precursoren, die Katalysatoren noch Reste von Fremdatomen aus den Precursorverbindungen (Cl, K, N, C) trugen. Diese Fremdatome können das Verhalten der Katalysatoren in der Testreaktion beeinflussen. Besonders deutlich wird dies bei den Hexacyanoferraten.

Die temperaturabhängigen Massenverluste bei diesen Verbindungen deuteten darauf hin, dass die Umwandlungsprodukte der Hexacyanoferrate thermostabile Verbindungen sind. Im Gegensatz dazu kam es bei FeCl_2 zu einer fortwährenden Zersetzung. Die Masseverluste der Katalysatoren nach der Calciniierung und deren Einsatz in der Gasphasenmethylierung von **5** korrelierten mit den Werten der Reinsubstanzen (Tabelle 9). Es ist demnach davon auszugehen, dass die Abscheidung der Eisenprecursoren durch Lösungsmittelverdampfung keine dauerhafte Bindung des Eisens zur Folge hat, sondern auf Physisorption zurückzuführen ist.

Eine Korrelation der Masseverluste der Katalysatoren nach der Reaktion mit der Calciniierungstemperatur deutet auf den Trend hin, dass sich mit zunehmender $T_{\text{calc.}}$ weniger organische Substanzen während der Reaktion auf dem Katalysator ablagern.

Tabelle 10: Massenverluste ausgewählter Katalysatoren mittels TGA^{a)}

Fe-Precursor ^{b)}	$T_{\text{calc.}}$ ^{c)} [°C]	T_{Reaktion} ^{d)} [°C]	nach Calciniierung [Ma%]	nach Reaktion [Ma%]
Fe(acac) ₃	400	350	0,51	0,53
Fe(acac) ₃	500	350	0,02	0,36
Fe(acac) ₃	600	350	0,63	0,30
Fe(acac) ₃	700	350	0,23	0,49
Fe(acac) ₃	800	350	0,28	0,27
Fe(acac) ₃	900	350	0,15	0,23
Fe(acac) ₃	400	400	0,51	0,27
Fe(acac) ₃	400	450	0,51	0,29
Fe(acac) ₃	400	500	0,51	0,40
Fe(acac) ₃	400	550	0,51	0,44
Fe(acac) ₃	400	600	0,51	0,32
K ₄ [Fe(CN) ₆]	400	350	1,92	4,18
K ₃ [Fe(CN) ₆]	400	350	1,49	2,42
FeCp ₂	200	350	0,29	0,40
FeCl ₂	200	350	0,56	1,06
[FeCp(CO) ₂] ₂	200	350	0,80	0,42

^{a)}Messbedingungen TGA: Heizrate = 10 K min⁻¹ bis 600 °C, Atmosphäre = 30 ml min⁻¹ Stickstoff, Platinzelle

^{b)} Supportmaterial: 10 g MgO; Fe-Beladung: 1 Ma%

^{c)} Calciniierungszeit = 3 h

^{d)} Substrat: *m*-Kresol; Alkylierungsmittel: Methanol; Substrat/Alkylierungsmittel: 0,125; Katalysator: 5 g Fe(1)MgO; Förderrate: 0,1 ml min⁻¹).

Dies wird durch die rein visuellen Beobachtungen (siehe Abbildungen 20 und 21) bestätigt. Es wurden bei gleicher Reaktionstemperatur mit abnehmender $T_{\text{calc.}}$ mehr thermodesorbierbare Anhaftungen während der Reaktion abgelagert. Wurde hingegen die Reaktionstemperatur bei gleichen Calciniierungsbedingungen von 350 bis 600 °C gesteigert, war kein solcher Trend zu erkennen; es wurde eine statistische Verteilung der abgelagerten Massenteile von 0,27-0,53 Ma% registriert.

Für die Hexacyanoferrate wurden deutlich erhöhte Masseverluste nach der Calciniierung und nach der Reaktion detektiert. Somit stehen die Ergebnisse im Einklang zu den bisherigen Untersuchungen. Der ebenfalls erhöhte Masseverlust für FeCl₂ lässt sich auch auf eine unvollständige Zersetzung des Precursors während der Calciniierung zurückführen.

Um die bereits mehrfach erwähnten Ablagerungen, die nach der Reaktion festzustellen waren, und die Reste der Precursorverbindungen nach dem Calcinieren zu untersuchen, wurden Proben von Katalysatoren nach der Reaktion und nach dem Calcinieren mittels Elementaranalyse

untersucht. Für die Messungen wurden gezielt Katalysatoren ausgewählt, die sich bezüglich ihrer Calciniertemperatur und ihres Precursors unterscheiden. Tabelle 11 gibt Anhaltspunkte für die Zusammensetzung der Katalysatoren nach der Calciniertemperatur, während Tabelle 12 einen Überblick über Katalysatoren nach der Reaktion gibt.

Aus Tabelle 11 wird ersichtlich, dass die auf $\text{Fe}(\text{acac})_3$ basierenden Katalysatoren nach dem Calciniert werden weder Kohlenstoff, Wasserstoff noch Stickstoff enthalten. Dies ist unabhängig von der Calciniertemperatur. Eine Analyse der Proben auf ihren Sauerstoffgehalt war aufgrund des verwendeten Trägermaterials (MgO) nicht möglich. Die Ergebnisse besagen ferner, dass die T_{calc} von 400 °C ausreicht, um die Acetylacetonat-Liganden der Precursorverbindung vollständig zu zerstören.

Tabelle 11: Elementaranalysen ausgewählter Katalysatoren nach der Calciniertemperatur^{a)}

Fe-Precursor	T_{calc} ^{b)} [°C]	C-Gehalt [%]	H-Gehalt [%]	N-Gehalt [%]
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	400	0	0	0
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	500	0	0	0
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	600	0	0	Spuren
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	700	0	0	Spuren
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	800	0	0	Spuren
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	900	0	0	Spuren
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	400	0,35	0	0,25
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	400	0,34	0	0,31

^{a)}Supportmaterial: 10 g MgO ; Fe-Beladung: 1 Ma%; Der Fehlerbereich der Messmethode beträgt 10% des angegebenen Messwertes

^{b)} Calciniertzeit = 3 h

Die Spuren an Stickstoff, die detektiert wurden, konnten während des Calciniertens reaktiv in die Katalysatoren eingetragen worden sein, denn die Calciniert erfolgte unter Anwesenheit von Luft. Bei einem Vergleich der Ergebnisse nach der Calciniert mit denen nach der Reaktion wird der signifikant erhöhte Kohlenstoffgehalt nach der Gasphasenmethylierung von 5 deutlich. Die Anteile an Wasserstoff und Stickstoff sind zudem auch sichtlich erhöht.

Während der Kohlenstoffgehalt mit zunehmender Calciniertemperatur abnimmt, sind die Gehalte an Wasserstoff und Stickstoff bei allen Proben in etwa gleich. Somit wird der Trend abnehmender Ablagerungen mit zunehmender Calciniertemperatur bestätigt.

Obwohl bei allen $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -basierten Katalysatoren nach der Calciniert kein Kohlenstoff nachweisbar war, zeigen die Ergebnisse nach der Reaktion bei den Katalysatoren mit niedriger Calciniertemperatur eine bevorzugte Abscheidung von Kohlenwasserstoffen. Die einzig

logische Erklärung hierfür ist in unterschiedlichen Modifikationen bzw. Eisenoxidspezies auf der Oberfläche der Katalysatoren zu suchen, da die Bildung dieser von der Calciniertemperatur abhängig ist.

Tabelle 12: Elementaranalysen ausgewählter Katalysatoren nach der Reaktion ^{a)}

Fe-Precursor	T_{calc}^{b)} [°C]	C-Gehalt [%]	H-Gehalt [%]	N-Gehalt [%]
Fe(acac) ₃	400	0,13	0.03	0,18
Fe(acac) ₃	500	0,12	0.03	0,20
Fe(acac) ₃	600	0,15	0.05	0,22
Fe(acac) ₃	700	0,11	0.05	0,21
Fe(acac) ₃	800	0,07	0.06	0,17
Fe(acac) ₃	900	0,02	0.08	0,04
K ₄ [Fe(CN) ₆]	400	8,65	0.45	0,15
K ₃ [Fe(CN) ₆]	400	8,30	0.34	0,18

^{a)} Supportmaterial: 10 g MgO; Fe-Beladung: 1 Ma% (Substrat: *m*-Kresol; Alkylierungsmittel: Methanol; Substrat/Alkylierungsmittel: 1/8; Katalysator: 5 g Fe(1)MgO; *T*: 350 °C; Förderrate: 0,1 ml min⁻¹); Der Fehlerbereich der Messmethode beträgt 10% des angegebenen Messwertes

^{b)} Calciniierungszeit = 3 h

Während das C/H-Verhältnis für Katalysatoren, die bei niedrigen Temperaturen calciniert wurden, eindeutig auf die Ablagerung kohlenstoffreicher Verbindungen hinweist, waren es im anderen Fall wasserstoffreiche Verbindungen. Die optischen Unterschiede (siehe Abbildungen 20 und 21) der Katalysatoren nach der Reaktion sprechen ebenfalls dafür, dass unterschiedliche Spezies abgeschieden wurden.

Im Gegensatz zum absoluten Fe-Gehalt (siehe Tabelle 8) ist der Fe-Anteil im hergestellten Katalysator durchaus vom verwendeten Precursor abhängig (Tabelle 11). Die Hexacyanoferrate weisen im Gegensatz zu Fe(acac)₃ erhöhte Anteile an Kohlenstoff und Stickstoff auf. Somit wurde der hohe Fremdatomanteil bei Verwendung der Hexacyanoferrate aus den TGA- und Elementaruntersuchungen (Tabellen 10 und 11) bestätigt. Die Calciniierungsbedingungen (Dauer und Temperatur) reichten nicht aus, um die Precursoren vollständig zu Eisenoxid umzusetzen. Wurden die darauf basierenden Katalysatoren in der Methylierungsreaktion eingesetzt, so war ein deutlich erhöhter Anteil an abgeschiedenem Kohlenstoff feststellbar. Dieser Anteil betrug unabhängig von der Oxidationsstufe mehr als 8%. Der Anteil an Wasserstoff war gegenüber den Fe(acac)₃-basierten Katalysatoren ebenfalls um eine Größenordnung erhöht, der Stickstoffgehalt lag hingegen im gleichen Größenbereich. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass unter den thermischen Bedingungen der Methylierungsreaktion das Salz derart umstrukturiert wurde, dass

Stickstoff abgespalten wurde. Gleichzeitig kam es zur Ablagerung von Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche, was zusätzlich eine Ursache für den im Verhältnis zum Kohlenstoff sehr niedrigen Stickstoffanteil sein kann. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff betrug 19 für $K_4[Fe(CN)_6]$ bzw. 24 für $K_3[Fe(CN)_6]$. Als Ursache für dieses Verhalten ist die unvollständige Zersetzung des Precursors zu vermuten. Inwiefern das ebenfalls im Precursor vorliegende Kalium die Deposition von Kohlenwasserstoffen begünstigt, wurde nicht untersucht.

Die unvollständige Zersetzung der Katalysatorvorstufen wurde ebenfalls mittels ATR-FTIR-Spektrometrie untersucht.

Katalysatoren, die auf unterschiedlichen Precursorverbindungen beruhen (siehe Tabelle 10), wurden mit den jeweiligen Precursorverbindungen (siehe Tabelle 9) verglichen. Aufgrund der geringen Beladung konnten nur in wenigen Fällen Rückschlüsse auf Veränderungen auf der Katalysatoroberfläche gezogen werden. Uncalcinierte Proben zeigten ähnliche Banden wie die eingesetzten Precursoren, nach dem Calcinieren ähnelten die Spektren denen von reinem MgO.

Die Massenunterschiede von Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche sind bei den Cyanoferraten am größten (siehe Tabellen 10 und 12). Hier konnten typische Banden, die die Anwesenheit von Kohlenstoffverbindungen anzeigen ($1400-1600\text{ cm}^{-1}$), nachgewiesen werden. Da die Katalysatorkörner nicht vermessen werden konnten, sondern vorbereitend zur Messung mit Hilfe von Achatmörsern zu Pulver zerkleinert werden mussten, sank die Oberflächenkonzentration so stark ab, dass die Intensitäten der Banden in den meisten Fällen für eine Auswertung nicht ausreichten.

In einigen Veröffentlichungen [39, 63] wird der Einsatz von Aluminiumoxid als Trägermaterial bzw. Katalysator in der Gasphasenmethylierung einkerniger Aromaten erwähnt. Um den Einfluss von Aluminium auf die Gasphasenmethylierung von **5** zu untersuchen, wurden verschiedene Katalysatoren auf Al-Basis präpariert. Um Vergleiche zu den bisherigen Ergebnissen mit reinem bzw. mit Fe beschichtetem MgO zu gewährleisten, wurde abermals der bewährte Träger MgO eingesetzt. Somit verfügten die neuen Systeme über eine gleiche Korngröße und Oberfläche. Da eine Synthese von Vollmaterial-Katalysatoren über ein Sol-Gel-Verfahren zu Katalysatorsystemen mit unterschiedlicher Morphologie geführt hätte, wurde darauf gänzlich verzichtet.

In Tabelle 13 sind die hergestellten Al-haltigen Katalysatoren aufgelistet. Zusätzlich wurde ein mit Al beschichteter Katalysator (Al(1)MgO) mit verschiedenen Beladungen an Fe versehen. Auch diese Katalysatoren sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Hergestellte Al-haltige Katalysatoren^{a)}

Bezeichnung	Al-Gehalt [Ma%]	Fe-Gehalt [Ma%]
Al(1)MgO	1	-
Al(0,5)MgO	0,5	-
Al(0,1)MgO	0,1	-
Al(0,05)MgO	0,05	-
Al(1)Fe(1)MgO	1	1
Al(1)Fe(0,5)MgO	"	0,5
Al(1)Fe(0,1)MgO	"	0,1
Al(1)Fe(0,05)MgO	"	0,05

^{a)}Katalysatoren mit der Bezeichnung Al(1)Fe(x)MgO wurden auf Basis des Katalysators Al(1)MgO hergestellt

Die hergestellten Al-haltigen Katalysatoren wurden in der Reaktion nach Schema 5 eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Versuche bezüglich Umsatz und Selektivität sind in Abbildung 23 zusammengefasst. Zum Vergleich ist hier wieder der reine Träger (MgO) dargestellt.

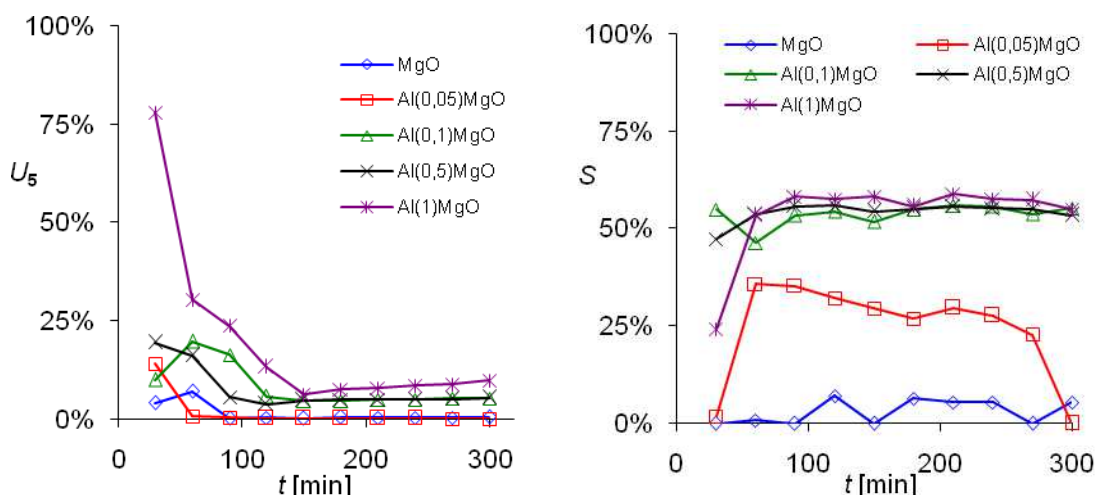


Abbildung 23: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an *m*-Kresol (5, links) und der Selektivitäten zu den *o*-methylierten Produkten (rechts) bei der Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol an Katalysatoren mit verschiedenen Al-Beladungen (*m*-Kresol/MeOH: 1/8; Förderrate: 0,1 ml min⁻¹; *T*: 350 °C; Katalysator: 5 g)

Im Vergleich zum reinen Trägermaterial führte die Beschichtung mit Aluminium zu einer Aktivitätssteigerung, was sich anhand der höheren Umsätze ableiten ließ. Darüber hinaus zeigen die Katalysatoren, die mit Al beschichtet wurden, zwar auch eine Deaktivierung, allerdings war diese weniger stark und auch weniger schnell als bei Katalysatoren, die mit Fe als Aktivkomponente beschichtet wurden (vgl. Abbildungen 15 und 18). Daraus ließ sich ableiten, dass sich eine Beschichtung der Katalysatoren mit Aluminium positiv auf die Katalysatoraktivität

auswirkte. Im steady-state-Bereich ist zu erkennen, dass die Aktivität der Katalysatoren mit zunehmender Beladung mit Al zunahm.

Vergleicht man die Selektivität zu den Produkten **6**, **7** und **2**, so fällt zunächst auf, dass auch die Selektivität mit zunehmender Beladung ansteigt: von 5% bei unbeladenem MgO über 25-30% bei 0,05 Ma% Al auf MgO bis hin zu 55% für $\geq 0,1$ Ma% Al auf MgO. Ebenfalls fällt auf, dass die Selektivitätswerte im Verlauf der Reaktion auf diesem Niveau verharren. Die Selektivität der Al-haltigen Katalysatoren zu den *o*-methylierten Zielprodukten blieb jedoch hinter denen Fe-haltiger zurück (vgl. Abbildungen 16 und 19). Dies entspricht den Ergebnissen, die Cavani et al. bei ähnlichen Untersuchungen fanden [68]. Dieses Verhalten begründet sich auch dadurch, dass die Al-basierten Katalysatoren zu etwa 20% mehr *O*-methylierte Produkte bilden. Dies ist vermutlich auf die höhere Aktivität der gebildeten Al_2O_3 -Oberfläche zurückzuführen.

Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse wurden, wie bereits erwähnt, Fe-haltige Katalysatoren präpariert, die auf dem „Träger“ Al(1)MgO basieren. Das bedeutet, dass diese Katalysatoren zweimal calciniert wurden: einmal, um das Aluminium auf der Oberfläche zu fixieren, und ein weiteres Mal, um das Eisen auf der Oberfläche zu binden. Dabei wurden die Materialien jeweils für 3 h bei 400 °C im Muffelofen thermisch behandelt. Es wurden keine Katalysatoren präpariert, bei denen beide Aktivkomponenten zur gleichen Zeit aufgebracht wurden.

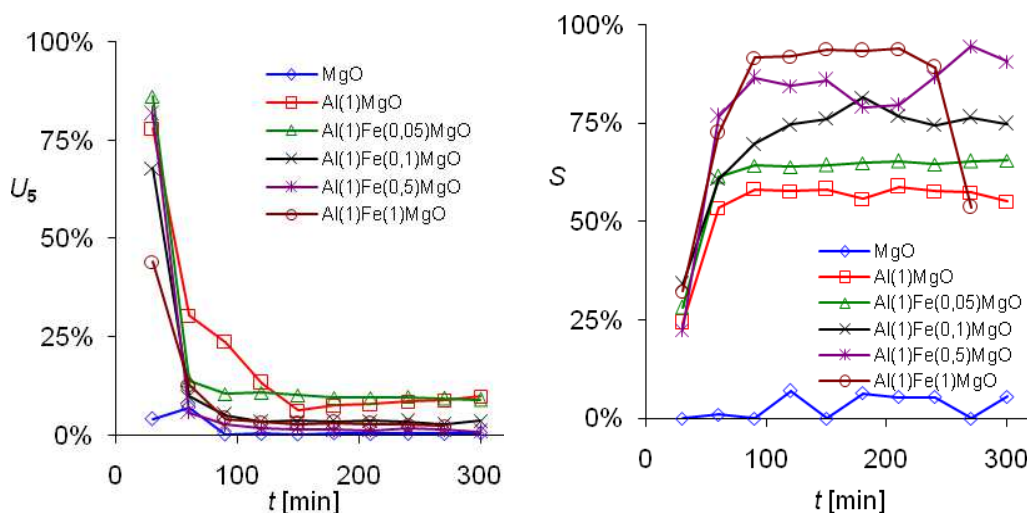


Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an *m*-Kresol (**5**, links) und der Selektivitäten zu den *o*-methylierten Produkten (rechts) bei der Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol an Al-basierten Katalysatoren mit verschiedenen Fe-Beladungen (*m*-Kresol/MeOH: 1/8; Förderrate: 0,1 ml min⁻¹; *T*: 350 °C; Katalysator: 5 g)

Die Al-Fe-Mischkatalysatoren unterscheiden sich also nicht nur durch ihre Beladung, sondern auch durch ihre thermische Behandlung von den bisher untersuchten Katalysatoren. Da jedoch

die Calciniertdauer ($t_{\text{calc.}}$) nur einen sehr geringen Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren hatte (vgl. Abbildung 22), sind die Ergebnisse, die in Abbildung 24 dargestellt sind, dennoch mit denen der Fe-basierten Katalysatoren vergleichbar.

Die Beschichtung mit Fe führte zu weniger aktiven Katalysatoren, was sich durch die schnellere Abnahme des Umsatzes äußert. Im Vergleich zu Fe-Katalysatoren mit gleicher Beladung (vgl. Abbildung 13) zeigten die Al- Vertreter aber deutlich höhere Anfangsaktivitäten. Auch die Umsätze im steady-state-Bereich waren höher als bei Fe-Katalysatoren. Während Fe(1)MgO nach 30 min Reaktionszeit einen Umsatz von etwa 30% aufwies, zeigte Al(1)Fe(1)MgO nach der gleichen Zeit einen Umsatz von 82%.

Die Versuche haben gezeigt, dass die Selektivität ebenfalls durch die Koexistenz von Al und Fe maßgeblich beeinflusst wird. Mit dem Zusatz von Fe konnte die Selektivität auf annähernd 100% gesteigert werden. Bemerkenswert ist außerdem die Feststellung, dass keine O-methylierten Produkte mehr zu verzeichnen waren. Die Hauptnebenprodukte stellten *p*-methylierte Produkte (bezüglich der OH-Gruppe) dar. Demnach wurde das Produktspektrum durch die Addition von Fe zu Al-haltigen Katalysatoren vollständig verschoben, was vorteilhaft für die Reaktion war. Die maximal erreichbare Selektivität stieg mit der Zunahme der Eisenbeladung an. Währenddessen sank mit zunehmender Fe-Beladung eher der Umsatz. Diese gegensätzlichen Trends sind in Abbildung 25 für eine Reaktionszeit von 120min, also im steady-state-Bereich, veranschaulicht.

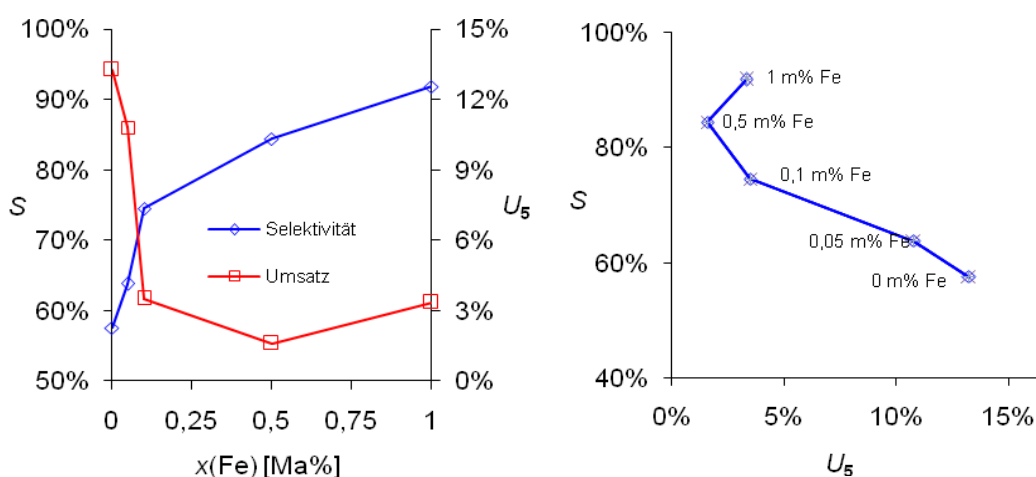


Abbildung 25: Abhängigkeit des Umsatzes an *m*-Kresol (5) und der Selektivität zu den *o*-methylierten Produkten von der Fe-Beladung (links) und Umsatz-Selektivitäts-Diagramm (rechts) für die Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol (*m*-Kresol/MeOH: 1/8; Förderrate: 0,1 ml min⁻¹; T : 350 °C; t :120 min; Katalysator: 5 g)

Für die gegebenen Reaktionsbedingungen waren demnach für das Erreichen von hohen Selektivitäten (>70%) Umsätze von weniger als 6% erforderlich. Eine Erhöhung des Umsatzes durch Senkung der Fe-Beladung führte unweigerlich zu verringerten Selektivitäten.

Das Umsatz-Selektivitäts-Verhalten in Abbildung 25 (rechts) kann auch anders erklärt werden: Sinkt der Gehalt an Fe, so liegt im Verhältnis zur Gesamtfläche mehr Trägermaterial (MgO) frei. Dieses benötigt allerdings eine höhere Temperatur, um vergleichbare Selektivitäten zu erzielen. Daher sinkt die Selektivität bei Verringerung der Fe-Beladung. Gleichzeitig sind die Eisenpartikel auf dem Träger feiner verteilt. Da Kanten und Bruchstellen häufig die katalytisch aktiven Zentren bei heterogenen Katalysatoren sind und es bei einer feineren Verteilung davon mehr gibt, steigt der Umsatz an.

3.2.3 Regeneration der Katalysatoren

Generell sollten heterogene Katalysatoren recyclebar sein. Im Falle einer Desaktivierung werden sie wieder regeneriert. Solche Untersuchungen waren im Rahmen der bisherigen Versuche nicht vorgesehen. Bei den durchgeführten TGA-Untersuchungen von Katalysatoren konnte jedoch beobachtet werden, dass die Katalysatoren während der TGA-Messung ihre Farbe zum Ausgangszustand, nach dem Calcinieren, änderten. Die Kohlenstoffablagerungen wurden allerdings nicht „abgebrannt“, wie es in großtechnischen Anlagen üblich ist, denn die Untersuchungen fanden in einer Stickstoffatmosphäre statt.

Da eine rein thermische Entfernung der Ablagerungen möglich erschien, wurde jeweils nach einer bei 350 °C durchgeführten Reaktion der Feedstrom unterbrochen und die Katalysatorschüttung für 10 min bei der Reaktionstemperatur und nochmals bei 400, 500 oder 600 °C mit Stickstoff für 1 h gespült. Eine Begutachtung der abgekühlten Katalysatoren nach Abschluss der thermischen Behandlung zeigte jedoch keinerlei Veränderungen der Katalysatoroberfläche. Somit war eine Entfernung der Ablagerungen auf rein thermischem Weg im Reaktor nicht möglich.

In einer nachfolgenden Reaktion konnten bei „regenerierten“ Katalysatoren keinerlei Aktivität zur Umsetzung von 5 beobachtet werden. Der Versuch, den Katalysator zu regenerieren, scheiterte und führte zur kompletten Desaktivierung.

Daraufhin wurde untersucht, inwiefern sich diese Ablagerungen mit Hilfe von Lösungsmitteln entfernen lassen. Dazu wurden Proben von Fe(1)MgO, welcher bei 350 °C mit einer Förderrate von 0,1 ml min⁻¹ und einem *m*-Kresol zu Methanol-Verhältnis von 1:8 eingesetzt wurde

untersucht. Je 100 mg des Katalysators wurden mit 5 ml eines Lösungsmittels versetzt und wie folgt behandelt:

1. 24 h bei Raumtemperatur stehen lassen.
2. 24 h bei 50 °C stehen lassen.
3. 30 min im Ultraschallbad bei 30 °C behandeln und
4. 30 min im Ultraschallbad bei 50 °C behandeln.

Als Lösungsmittel wurde verwendet:

Methanol, Ethanol, 2-Propanol, Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Benzen, Toluol, Tetrahydrofuran, Diethylether, Dibenzylether, *tert*-Butylmethylether, Aceton, Acetonitril, Ethylacetat, Butylacetat, Chloroform und Ethylenglycol.

Bei allen Lösungsmitteln war keine Veränderung der Farbe oder der Morphologie erkennbar, wenn diese bei Raumtemperatur oder bei 50 °C für je 24 h stehen gelassen wurden. Werden diese Proben im Anschluss einer 30-minütigen Ultraschallbehandlung unterworfen, dann können im Fall von Methanol, 2-Propanol, Hexan, Aceton und Acetonitril Veränderungen beobachtet werden. Im Falle der Alkohole wurden nach Filtration schwarze Rückstände im Lösungsmittel detektiert, die darauf hindeuten, dass eine Ablösung der Ablagerungen erfolgte – allerdings nicht vollständig. Bei Hexan, Aceton und Acetonitril wurde eine Gelbfärbung der Lösung beobachtet. Eine Massenbilanz zeigt jedoch, dass keine signifikanten Änderungen in der Gesamtmasse des eingewogenen Katalysators zu verzeichnen waren. Es ist davon auszugehen, dass auf diesem Weg kein vollständiges Ablösen der deponierten Anhaftungen möglich war.

Die Regenerationsversuche können damit - ausgenommen der ursprünglichen Regeneration in den TGA-Untersuchungen – als gescheitert betrachtet werden.

3.2.4 Zusammenfassung

Als Katalysatoren wurden sowohl Magnesiumoxid in reiner Form (MgO) als auch Trägerkatalysatoren auf Basis von MgO in der Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol (**5**) mit Methanol als Methylierungsmittel getestet. Dabei wurde das Verhältnis von **5** zu Methanol konstant bei 1:8 belassen. Die Trägerkatalysatoren wurden mittels Nassimprägnierung und anschließender Calcinierung hergestellt. Es wurden verschiedene Reaktions- und Katalysatorparameter bei der Methylierung eingesetzt.

Blindversuche im Temperaturbereich von 400-600 °C haben gezeigt, dass es ohne die Anwesenheit eines Katalysators zu keiner Umsetzung von **5** kam.

Beim Einsatz von reinem Magnesiumoxid (MgO) ließ sich sowohl eine Abhängigkeit des Umsatzes als auch der Selektivität zu den *o*-methylierten Zielprodukten 2,3-Xylenol (**6**), 2,5-Xylenol (**7**) und 2,3,6-Trimethylphenol (**2**) von der Reaktionstemperatur erkennen. Die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes war wiederum von der Förderrate der Substratmischung abhängig. Bei Förderraten $<0,25 \text{ ml min}^{-1}$ lag das Umsatzmaximum bei 500 °C, bei Werten $>0,25 \text{ ml min}^{-1}$ hingegen bei 600 °C. Die Förderrate selbst hatte ebenfalls Einfluss auf die Reaktion. Die höhere Verweilzeit bei kleinen Förderraten trug zur Umsatzsteigerung bei. Daher wurden Förderraten von 0,1 bzw. 0,2 ml min^{-1} als positiv für die Reaktion befunden.

Das Maximum der Selektivität für **6**, **7** und **2** lag unabhängig von der Förderrate bei 525 °C. Die Tendenz zur Bildung der *o*-Methylierungsprodukte **6**, **7** und **2** erfolgte in der Reihenfolge **7** $>$ **6** $>$ **2**. Bei kleineren Temperaturen sank dabei der Anteil an **3** wenig ab, blieb jedoch noch weit über den Anteilen von **6** und **2**.

Bei den Untersuchungen mit MgO als Katalysator im Temperaturbereich von 400-700 °C wurde kein Zusammensintern der Katalysator-Partikel festgestellt. Durch die hohen Selektivitätswerte und die thermische Stabilität von MgO ist dieses als Trägermaterial für die Gasphasenmethylierung von **5** geeignet.

Die Beschichtung von MgO mit Eisen wirkte sich generell positiv auf das Umsatz-Selektivitäts-Verhalten aus. Die Umsatz- und Selektivitätsmaxima konnten zu deutlich geringeren Temperaturen verschoben werden ($<400 \text{ °C}$ bei Fe-beschichtetem MgO). Bei einem Vergleich von Katalysatoren mit verschiedenen Eisenbeladungen im Bereich von 0,05-5 Ma% wurde festgestellt, dass der Katalysator mit 1 Ma% sowohl die beste Selektivität zu **6**, **7** und **2** als auch - zusammen mit dem 5 Ma%-igen Fe-Katalysator - den höchsten Umsatz von **5** zeigte. Allgemein

wurde der Trend beobachtet, dass mit zunehmender Beladung mit Fe sowohl höhere Umsätze als auch höhere Selektivitäten zu verzeichnen waren. Die relativen Selektivitäten der o-methylierten Produkte bleiben im Vergleich zum Einsatz von reinem MgO unverändert.

Der Einfluss der Förderrate auf den Umsatz von **5** war bei diesen Katalysatoren nur sehr gering. Die Verdopplung der Förderrate hatte eine Erhöhung des Umsatzes für niedrige Reaktionstemperaturen von 5-25 auf 25-40% zur Folge. Reaktionstemperaturen <375 °C führten zu geringeren Produktselektivitäten. Im Laufe der Reaktion kam es bei allen beschichteten Katalysatoren zur Desaktivierung, wodurch die Umsatzraten auf <10% abfielen. Im Verlaufe der Reaktion kam es zudem zur Ablagerung von Koks auf der Katalysatoroberfläche.

Sowohl eine Substitution eines Anteils von Eisen durch Molybdän als auch der Zusatz einer sehr geringen Menge an Kalium führte nicht zur Erhöhung der Umsatzrate oder der Selektivitäten zu **6**, **7** und **2**.

Ein Vergleich von Katalysatoren mit unterschiedlichen Fe-Precusoren zeigte, dass das Verhalten bezüglich des Umsatzes mit der Oxidationsstufe des Eisens in der Precursorverbindung korrelierte. Katalysatoren, die auf Eisen(III)-Verbindungen basieren, zeigten zu Beginn der Reaktion höhere Umsätze als solche, die auf Eisen(II)-Verbindungen basierten. Im Verlauf der Reaktion unterliegen sie jedoch einer Desaktivierung, sodass sie im stationären Bereich etwa auf dem gleichen Niveau liegen. Nach der Calcinerung lagen wahrscheinlich unterschiedliche Spezies vor, die im Laufe der Reaktion in eine einheitliche Form umgewandelt wurden. Eine Ausnahme von diesem Verhalten zeigten Katalysatoren, die auf Hexacyanoferraten beruhten. Diese Katalysatoren zeigten im Vergleich zur Verwendung anderer Precusoren nur eine sehr geringe Desaktivierung. Die Selektivitäten zu den Zielprodukten waren für alle Fe-Katalysatoren auf einem hohen Niveau (>50%). Bei der Verwendung der Hexacyanoferrate wurde neben den Zielprodukten auch 3,4-Xylenol (**11**) gefunden. Das Verhältnis der Summe von **6** und **7** zu **11** blieb über den gesamten Reaktionsverlauf stabil.

Weiterhin wurden die Parameter Calcinerungstemperatur und -dauer variiert. Die Calcinerungsdauer hatte einen geringen Einfluss auf das Umsatz-Selektivitäts-Verhalten der Katalysatoren. Lediglich in der Startphase der Reaktion traten geringe Unterschiede auf. Im Verlauf der Reaktion waren die Kurvenverläufe von Umsatz und Selektivität aber identisch. Im Gegensatz dazu hatte die Calcinerungstemperatur einen deutlichen Einfluss auf das Umsatz-Selektivitäts-Verhalten. Generell gilt: Je geringer die Calcinerungstemperatur war, desto höher war die Anfangsaktivität der Katalysatoren. Dafür kam es bei höheren Calcinerungstemperaturen zu weniger Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche während der Reaktion. Bei Calcinerungstemperaturen <500 °C lagen erhöhte Umsatzwerte zu Reaktionsbeginn vor und

die Selektivitäten liegen bei 80-85%. Lag die Calcinierungstemperatur oberhalb von 500 °C, so zeigten die Katalysatoren ein konstantes Umsatzverhalten bei Selektivitäten bis >99%. Bei sehr hohen Calcinierungstemperaturen von 800-900 °C wird nur noch Produkt **7** gebildet.

Die Fe-Katalysatoren mit unterschiedlichen Precursoren oder unterschiedlichen Calcinierungstemperaturen wurden so präpariert, dass alle die gleiche theoretische Beladung von 1 Ma% aufweisen sollten. Die Untersuchungen mittel ICP-OES wiesen jedoch in den meisten Fällen auf einen Minderbefund an Eisen hin. Bei dem Einsatz höherer Calcinierungstemperaturen kam es zur Abnahme der Beladung. Bei der Verwendung von FeCp₂ und [FeCp(CO)₂]₂ als Precursor kam es durch Sublimation zu einer geringeren Beladung.

Die Ablagerungen auf den Katalysatoroberflächen wurden mittels Elementaranalyse untersucht. Im Ergebnis dieser Untersuchungen stellte sich heraus, dass der Kohlenstoffanteil dieser Ablagerungen mit zunehmender Calcinierungstemperatur stieg. Die Vermutung, dass unterschiedliche Fe-Spezies durch unterschiedliche Calcinierungstemperaturen vorlagen, wurde nochmals bestätigt, da bei den Katalysatoren, die bei niedrigen Temperaturen calciniert wurden, eher kohlenstoffreiche Verbindungen abgelagert wurden, wohingegen es bei höheren Calcinierungstemperaturen eher wasserstoffreiche Verbindungen waren.

Die Beschichtung von MgO mit Aluminium führte zu einer Aktivitätssteigerung, was sich in höheren Umsätzen ausdrückte. Zudem war die Desaktivierung deutlich geringer als bei den Fe-Katalysatoren. Generell galt, dass eine höhere Beladung mit Al zu höheren Umsätzen und höheren Selektivitäten führte. Die Selektivität zu den Zielprodukten **6**, **7** und **2** blieb hinter den Fe-beladenen Katalysatoren zurück, da mehr methylierte Anisole entstanden.

Die Beschichtung von Al-basierten MgO-Trägerkatalysatoren mit Fe führte im Vergleich zu den Al-basierten Katalysatoren zu geringeren Aktivitäten, was sich durch eine schnellere Abnahme der Umsätze äußerte. Im Vergleich zu den Fe-basierten Katalysatoren zeigten sie jedoch deutlich höhere Anfangsaktivitäten. Die Umsätze im steady-state-Bereich waren bei den Al-Fe-MgO-Katalysatoren die höchsten aller Untersuchungen. Die Selektivität wurde ebenfalls durch die Koexistenz von Al und Fe beeinflusst. Der Zusatz von Fe konnte die Selektivität bis auf 100% steigern, demzufolge wurden fast keine O-methylierten Produkte gebildet. Die Hauptnebenprodukte stellten *p*-substituierte Produkte wie **11** dar. Das Produktspektrum wurde durch die Addition von Fe zu Al vollständig zu den gewünschten Zielprodukten verschoben. Mit zunehmender Beladung an Eisen sanken die Umsätze von **5**, während die Selektivitäten zu **6**, **7** und **2** zunahmen.

4. Oxidationsstrategien zur Synthese von Trimethylhydrochinon

4.1. Vorbetrachtungen zur Synthese von Trimethylhydrochinon

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, sind für die Oxidation von Phenolen zu den entsprechenden Hydrochinonen, insbesondere aber für die selektive Oxidation von 2,3,6-Trimethylphenol (2,3,6-TMP, **2**) zu Trimethylhydrochinon (TMHQ, **1**), verschiedene Verfahren bekannt. Diese können anhand der Durchführungsweise in nicht-katalytische und katalytische Verfahren eingeteilt werden. Bei Verfahren der ersten Klasse mit nicht-katalytischen Methoden werden stöchiometrische Mengen von Metallverbindungen eingesetzt, die oftmals nicht ohne weiteres regeneriert werden können. Zu diesen Verbindungen zählen beispielsweise Peroxide wie Natriumperborat [69] und Magnesiummonoperoxyphthalat [70] oder Bleioxid [71].

Aufgrund der hohen Kosten dieser Oxidationsmittel hat deren Verwendung bei der Herstellung von **1**, trotz guter Ausbeuten bis 97% [72] bei gleichzeitig hoher Selektivität, nur akademische Bedeutung. Zudem kann der Einsatz dieser Katalysatoren in der Synthese von **1** aufgrund der Toxizität von Cr und Pb nicht angeraten werden.

Zur zweiten Klasse von Verfahren zählen diejenigen, bei denen Katalysatoren für die Oxidation eingesetzt werden, die in der Lage sind, zwischen dem Oxidationsmittel und dem Substrat vermittelnd einzuwirken. Eine Übersicht zu diesen Katalysatoren ist in Tabelle 14 gegeben.

Tabelle 14: Verfahren zur Darstellung von Trimethylhydrochinon

Quelle	Katalysator	Substrat(e)	Oxidationsmittel (Menge)	Ausbeute [%]	T / t [°C] / [h]
Heteropolysäuren					
[73]	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ *nH ₂ O, H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ *nH ₂ O, H ₃ SiW ₁₂ O ₄₀ *nH ₂ O, H ₃ SiMo ₁₂ O ₄₀ *nH ₂ O	2,3,5- oder 2,3,6-TMP	H ₂ O ₂ (22 eq.)	71 78	30 / 5
[74]	P–Mo–V Heteropolysäuren	2,6-DMP	O ₂ (k.A.)	k.A. (S: 85 DMQ)	35 / 1
[75]	P–Mo–V Heteropolysäure	Phenol	H ₂ O ₂ (8 eq.)	3 (Hydochinon + Chinon)	65 / 1
[76]	Heteropolysäuren + Cs-Salze	2,6-DMP	H ₂ O ₂ (22 eq.)	85 (DMQ)	20 / 1,5
[77]	P–Mo–V Heteropolysäuren mit Cu und Fe	2,6-DMP	H ₂ O ₂ (22 eq.)	99 (DMQ)	RT / 1,5

[78]	[Bu ₄ N]-P-Ti-W-Polyoxometallat	2,3,6-TMP	H ₂ O ₂ (3,5 eq.)	k.A.	40 / 0,7
[79]	P-W-, P-Mo-, Si-W- und Si-Mo-Heteropolysäuren	2,3,5- oder ,3,6-TMP,	H ₂ O ₂ (≤10 eq.)	>57	35 / ≤15
[80]	P-Mo-V Heteropolysäure	2,3,6-TMP	O ₂ (1 bar)	86	50 / 2
[81]	P-Mo-V Heteropolysäure auf C	2,3,6-TMP	O ₂ (1 bar)	82	50 / 5
[82]	P-Mo-V Heteropolysäure (auf C)	2,3,6-TMP	O ₂ (1 bar)	78	60 / 5
[83]	P-Mo-V Heteropolysäure	2,3,6-TMP	O ₂ (1 bar)	84	50 / k.A.
[84]	P-Mo-V Heteropolysäure	2,3,5-TMP	O ₂ (1 bar)	73 (U: 75)	60 / 4
Methyltrioxorhenium					
[85]	MTO	2,3,5- oder 2,3,6-TMP	H ₂ O ₂ (5 eq.)	50 70	40 / 2 20 / 2
[86]	MTO	2,3,5- und 2,3,6-TMP	H ₂ O ₂ (4 eq.)	95 (U>98) >98(U>98)	60 / 7
[87]	MTO	2,3,5- und 2,3,6-TMP	H ₂ O ₂ (6 eq.)	>98	40 / 6
Heterogene Katalysatoren					
[88]	Ti auf SiO ₂	Phenol	H ₂ O ₂ (1/3 eq.)	25 (Hydrochinon + Chinon)	80 / 1,5
[89]	Ti auf SiO ₂	Phenol	H ₂ O ₂ (2 eq.)	31 (Hydrochinon + Chinon)	60 / 2
[90]	Ti auf SiO ₂	2,3,6-TMP	H ₂ O ₂ (4 eq.)	96	80 / 0,5
[91]	Ti, V auf SiO ₂	2,3,6-TMP	H ₂ O ₂ bzw. TBHP	86	80 / 0,5
[92]	Ti auf SiO ₂	2,3,6-TMP	H ₂ O ₂ (3,5 eq.)	>96	80 / ≤0,4
[93]	Ti auf SiO ₂	2,3,6-TMP	H ₂ O ₂ (4 eq.)	>98	80 / 3
[94]	Ti auf SiO ₂ Ti-Silicate	2,3,6-TMP	H ₂ O ₂ (3,5 eq.)	74	80 / 0,5
[95]	Ti auf SiO ₂	2,3,6-TMP	H ₂ O ₂ (3,5 eq.)	>96	80 / 0,5
[96]	Ti auf SiO ₂	2,3,6-TMP	H ₂ O ₂ (3,5 eq.)	99	80 / 0,5
[97]	Ti auf SiO ₂	2,3,6-TMP	H ₂ O ₂ (3,5 eq.)	77	80 / 0,5
[98]	Ti auf SiO ₂	2,3,5-TMP	H ₂ O ₂ (2 eq.)	<85	RT / 5
[99]	Ti auf SiO ₂	2,3,5-TMP	H ₂ O ₂ (1 eq.)	58 (S: 94)	RT / 12
[100]	Cu, Al auf SiO ₂	2,3,6-TMP	H ₂ O ₂ (1 eq.) bzw. TBHP	<85	60 / 1/3
[101]	Fe, Mn, Co auf SiO ₂	2,3,6-TMP	H ₂ O ₂ bzw. TBHP	89 (U: 98) 77 (U: 96)	30 / 2
[102]	Cr auf SiO ₂	2,3,5-TMP	H ₂ O ₂ (2 eq.)	<4 (S: 40)	RT / 16
[103]	Cu ₂ (OH)PO ₄	2,3,6-TMP	H ₂ O ₂	36 (S: 90)	0 / 2
[104]	Fe-tetrasulfo-phthalocyanin auf SiO ₂	2,3,6-TMP	TBHP (2 eq.)	83 (S: 87)	30 / 2
[105]	CuCo ₂ O ₄	2,3,5-TMP	H ₂ O ₂ (10 eq.)	<80	RT / 6h
[106]	CuFe ₂ O ₄	2,3,6-TMP	H ₂ O ₂	45	60 / 4
CuCl₂ (mit Metallchloriden)					
[107]	CuCl ₂ + MgCl ₂ /MgCl ₂ + LiCl/NaCl	2,3,6-TMP	O ₂ (1 bar)	<95	≤100 / ≤2,5
[108]	CuCl ₂ + CrCl ₃ /MnCl ₂ /CoCl ₂ + CeCl ₃	2,3,6-TMP	O ₂ (1 bar)	<95	≤120 / ≤5
[109]	CuCl ₂	2,3,6-TMP	O ₂ (10 bar)	86	60 / 5
[110]	CuCl ₂	2,3,6-TMP	O ₂ (10 bar)	98	60 / 5
[111]	CuCl ₂ *2H ₂ O	2,3,6-TMP	O ₂ (1 bar)	k.A.	60 / 1
[112]	CuCl ₂	2,3,6-TMP	O ₂ (1 bar)	96	75 / 5
[113]	CuCl ₂	2,3,6-TMP	TBHP (2,5 eq.)	80	k.A. / 3

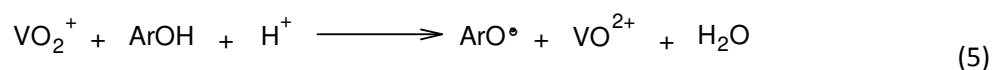
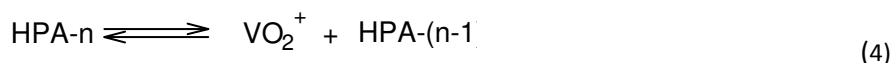
[114]	CuCl ₂ / CuBr ₂ +CaCl ₂ / MgCl ₂ / LiCl / NaCl	2,3,6-TMP	O ₂ (10 bar)	<95	≤100 / 6,5
[115]	CuCl ₂ / CuBr ₂ +CaCl ₂ / MgCl ₂ / CaBr ₂ / MgBr ₂	2,3,6-TMP	O ₂ (10 bar)	<98	≤100 / 6,5
[116]	CuCl ₂ +CaCl ₂ / MgCl ₂	2,3,6-TMP	O ₂ (10 bar)	<97	≤100 / 6,5
[117]	CuCl ₂ + LiCl	2,3,5- und 2,3,6-TMP	O ₂ (10 bar)	<92	≤100 / k.A.

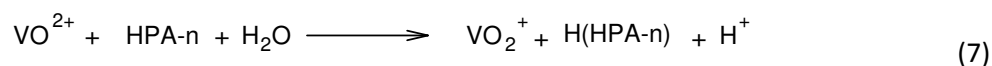
Homogene Katalysatoren

[118]	Co-phthalocyanin	Versch. Akohole	O ₂ (0,1 bar)	≤95 (Carbonyl)	70 / <3
[119]	RuCl ₃	2,3,5- oder 2,3,6-TMP	H ₂ O ₂ (2 eq.)	41 90	RT / 5
[120]	FeSO ₄ (Fenton)	2,3,5- oder 2,3,6-TMP	H ₂ O ₂ (4 eq.)	87 >99	45 / 3
[121]	M-acac (M = Co, Mn, Fe, Cu, Pd)	2,3,6-TMP	O ₂ (1 bar)	k.A. k.A.	RT / 24
[122]	Fe und Co phthalocyanin- tetrasulfonate	2,3,6-TMP	Oxon (2 eq.)	≤100	RT / ≤0,25
[123]	[Ru(tpy)(pydic)]	2,3,6-TMP	H ₂ O ₂ (4,4 eq.)	83	40 / 7

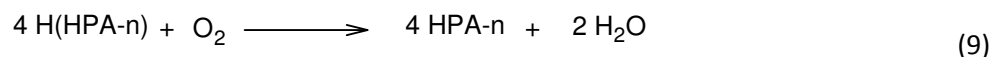
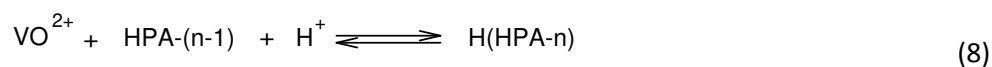
k.A.: keine näheren Angaben gegeben, RT: Raumtemperatur; eq.: Äquivalent (1 eq. $\hat{=}$ 100 mol%)

Nach Art der verwendeten Oxidationsmittel lassen sich diese Prozesse weiter untergliedern. Zum einen können Peroxide wie beispielsweise Wasserstoffperoxid [90-99] und zum anderen kann Sauerstoff in reiner Form bzw. als Gemisch mit Stickstoff eingesetzt werden [80-84]. Im ersten Fall finden besonders solche Katalysatoren Anwendung, die in der Lage sind, intermediär Peroxide zu bilden und diese auf das Substrat zu übertragen. Dabei sind die wichtigsten Klassen Polyoxometallate, Methyltrioxorhenium (MTO) und Titansilikalite. Bei den erstgenannten Polyoxometallaten seien als aktive Metalle vor allem Wolfram, Molybdän und Vanadium erwähnt, da diese Verbindungen durchgängig hohe Selektivitäten zu **1** von >70% bei gleichzeitig hohen Umsätzen an **2** von >60% aufweisen [73-79]. In der Literatur [124a]) wird für die Oxidation von **2** mit molekularem Sauerstoff und Vanadium-basierten Heteropolysäuren (HPA-n) ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem das Phenol durch eine Ein-Elektronen-Oxidation durch VO₂⁺ über dimere Formen zu TMQ reagiert:





oder



Im ersten Schritt wird aus der Heteropolysäure ein Vanadyl-Kation freigesetzt, welches im zweiten Schritt für die Bildung eines Phenoxyradikals aus 2,3,6-TMP(ArOH) verantwortlich ist. Dabei wird Vanadium(V) zu Vanadium(IV) reduziert. Dieser zweite Schritt ist wahrscheinlich geschwindigkeitsbestimmend. Die anschließenden Reaktionen des Phenoxy-Radikals ergeben TMQ über das Bisphenol (HMDP = 2,2',3,3',6,6'-Hexamethylbisphenyl-4,4'-diol) und das entsprechende Chinon (HMDQ = Hexamethyldiphenochinon). VO^{2+} reagiert entweder mit HPA-n durch Elektronentransfer (Gleichung 7) oder wird in die „lückenhafte“ Spezies HPA-(n-1) eingebaut (Gleichung 8), wodurch das reduzierte Heteropolyanion H(HPA-n) entsteht. Schließlich wird H(HPA-n) durch O_2 in einem Multielektronentransfermechanismus oxidiert. Zu erwähnen ist, dass das freie VO^{2+} -Ion in saurer Lösung durch O_2 nicht oxidiert wird.

Das Wolfram-Analogon von HPA-n, $[\text{PW}_{12-n}\text{V}_n\text{O}]_{40}^{(3+n)-}$, welches in wässrigen Lösungen viel weniger stabil ist, zeigt jedoch nur eine sehr geringe Aktivität in der Oxidation von **2** [124a)].

Aber auch für die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, **3**) sind diese Katalysatoren geeignet [73]. Hohe Ausbeuten an Benzochinon wurden ebenfalls bei der Verwendung von MTO berichtet [85-87]. Mit diesen Systemen gelingt neben der Oxidation der beiden Trimethylphenole mit freier *p*-Position auch die Oxidation von Naphtol in Naphtochinon, welches in der Synthese von Vitaminen der K-Reihe ein wichtiges Zwischenprodukt ist [124b)].

Als weiterer wichtiger Katalysator von Phenolen mit H_2O_2 seien die Titansilikalite erwähnt. Dabei handelt es sich um Verbindungen auf Basis von SiO_2 , welches mit TiO_2 vermischt ist. Der Anteil des Titanoxids schwankt dabei von wenigen Prozenten bis hin zur stöchiometrischen Verbindung TiSiO_4 . [88-97]. Die Verwendung von **3** wird dabei wieder sehr selten veröffentlicht [98, 99], dabei sind die erzielten Umsätze bzw. Selektivitäten aber durchaus mit denen des 2,3,6-Isomers vergleichbar.

Neben Wasserstoffperoxid werden als alternative Oxidationsmittel auch Sauerstoff oder dessen Gemische mit Stickstoff bis hin zu Luft für die Oxidation von **2** zu **1** bzw. **4** verwendet. In diesem Zusammenhang werden auch die bereits erwähnten Polyoxometallate eingesetzt [73, 80-83].

Wird hierbei allerdings **3** als Substrat bevorzugt, sind anstelle von quantitativem Umsatz, der für das 2,3,6-Isomer erreicht wird, nur noch Umsetzungen bis 75% erreichbar [84], bzw. ist die Selektivität zu **1** und **4** deutlich geringer als beim Einsatz von **2** [73].

Als weitere wichtige Katalysatoren werden vor allem Metallchloride und hierbei insbesondere CuCl_2 eingesetzt. Diese Reaktionen werden in hochsiedenden Alkoholen [107, 108] oder in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt [109-112, 118], die Anwendung niedrigsiedender organischer Säuren ist aber auch bekannt [113, 119]. Der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten wirkt sich positiv auf die Oxidation von **2** aus: Bei sehr geringen Temperaturen $\leq 70^\circ\text{C}$ können innerhalb relativ kurzer Zeiten (≤ 5 h) Ausbeuten von mehr als 85% erzielt werden.

Da es sich bei der Oxidation mit CuCl_2 um einen radikalischen Mechanismus handelt, wird diskutiert, ob die schrittweise Erhöhung der Substratkonzentration eine Steigerung des Umsatzes zur Folge hat, da die Bildung von Dimeren durch Kombination zweier TMP-Radikale minimiert wird [113].

Vor allem in Patenten wird über den Einsatz von Mischungen aus CuCl_2 und Alkali- bzw. Erdalkalimetallchloriden berichtet [114-117]. Bei diesen Anwendungen werden meist Mischungen aus Wasser und hochsiedenden Alkoholen oder Carbonsäuren eingesetzt. Die Verwendung des Wassers erleichtert die Separation des Katalysators von der Reaktionslösung. In den Anwendungen mit CuCl_2 wird **3** jedoch nur selten erwähnt.

Über die Beschichtung silikatischer Träger mit anderen Metallen als Titan wird ebenfalls berichtet. Bei der Verwendung SiO_2 -geträgerter Cu-, Fe-, Mn-, Co- und Al-Katalysatoren können beim Einsatz von Sauerstoff, H_2O_2 oder TBHP als Oxidationsmittel hohe Ausbeuten an **1** bzw. **4** bei der Oxidation von **2** erzielt werden [100, 101]. Für die Oxidation von **3** mit H_2O_2 unter Verwendung von Cr-substituierten Silikaten wurden Umsätze von lediglich 10% bei geringen Selektivitäten von 40% berichtet [102].

Neben den bisher beschriebenen Katalysatoren finden sich in der Literatur weiterhin Angaben zur Verwendung von anderen Metallsalzen wie FeSO_4 [120], $\text{Cu}(\text{OH})\text{PO}_4$ [103] oder Metallacetylacetonaten[121], bzw. Spinellen[105, 106], sowie von verschiedenen Metallkomplexen [122, 123], die teilweise auf verschiedene Trägermaterialien aufgebracht sind [104, 125].

Neben den bisher beschriebenen Oxidationsmitteln kommen auch andere wie beispielsweise NaOCl zum Einsatz [126]. Angaben zu Produktselektivitäten werden dabei jedoch nicht gegeben. Auch der Einsatz von Bestrahlung der Reaktionslösungen zur Generierung oxidativ wirksamer

Spezies wird diskutiert [125], hierbei werden bei ausgezeichneten Selektivitäten jedoch nur sehr geringe Umsätze von <10% verzeichnet.

Bei vielen der bestehenden Verfahren fallen neben den Zielprodukten zum Teil große Mengen an Abfällen an, die meist aus den Katalysatoren bestehen, die oftmals in großen Mengen von teilweise bis zu 5 Äquivalenten der Substrate eingesetzt werden [117].

Als Nebenreaktion wird häufig über die Bildung von C-C-geknüpften Dimeren berichtet [78, 80, 81, 94, 105, 111, 113, 121]. In einem Fall wird zusätzlich die Bildung von C-O-geknüpften Dimeren beschrieben [104]. Hier wurde eine klare Abhängigkeit der Bildung von C-C- bzw. C-O-geknüpften Dimeren beobachtet: Je höher die Reaktionstemperatur gewählt wurde, desto höher war der Anteil an letztgenannten Dimeren im Verhältnis zu den erstgenannten.

Während in den meisten Quellen die Dimere als ungewollte Endprodukte erwähnt werden, beschreiben sowohl Liuet al. [106] als auch Bodnar et al. [113] einen Reaktionsweg, bei dem ausgehend vom **2** erst durch C-C-Kopplung das entsprechende Biphenyl entsteht, welches weiter zum chinoiden System oxidiert wird. Dieses Dimer kann anschließend oxidativ zum **4** gespalten werden.

In einem einzigen Fall wird die C-C-Knüpfung von **3** jeweils in *o*-Position zur OH-Gruppe bei der Verwendung von NaOCl als Katalysator und Oxidationsmittel erwähnt [126]. Angaben zu Umsatz oder Ausbeute zu dieser Reaktion fehlen allerdings.

Als Hauptnebenprodukt bei der Verwendung von Metallchloriden wird das 4-Chlor-2,3,5-trimethylphenol (2,3,5-TMCP, **15**) erwähnt [111-113, 120]. Die Möglichkeit, dass es sich dabei um ein Intermediat handelt, welches zu **1** hydrolysiert werden kann, wird ebenfalls diskutiert [112, 113]. Somit handelt es sich auch bei **15** nicht um ein Endprodukt.

4.2. Ergebnisse und Diskussion zur Oxidation methylierter und hydroxylierter Aromaten

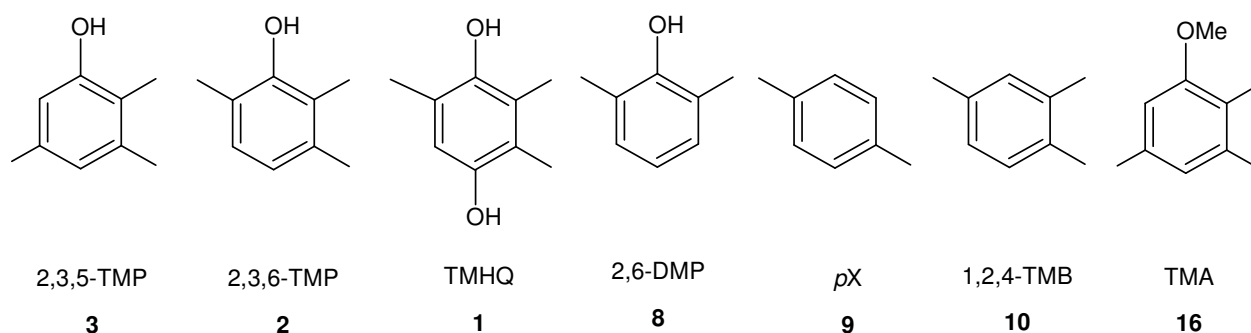
Im Fokus der Untersuchungen stand die Untersuchung der Oxidation methylierter Benzene mit Wasserstoffperoxid bzw. sauerstoffhaltigen Gasen als Oxidationsmittel. Zu diesem Zweck wurden sowohl kommerziell erhältliche Katalysatoren eingesetzt als auch neue heterogene Katalysatoren synthetisiert und auf ihre Eignung im jeweiligen System getestet. Die heterogenen

Katalysatoren wurden bis auf wenige Ausnahmen durch das Verfahren der Nassimprägnierung durch Auftragen von Metallverbindungen auf ausgewählte Trägersysteme hergestellt (siehe Kapitel 6.2.2). Die Gesamtbeladung der heterogenen Katalysatoren variiert zwischen 1 und 5 Ma% Metall. Dabei kann diese Beladung durch mehrere Metalle realisiert sein.

Alle Katalysatoren wurden auf ihre Aktivität bzw. Selektivität bezüglich der Reaktion, in welcher sie zum Einsatz kamen, hin untersucht. Der Einfluss verschiedener Parameter auf die Reaktionen wurde untersucht, um möglichst effektive Katalysatorsysteme für die jeweilige Synthesaufgabe zu ermitteln.

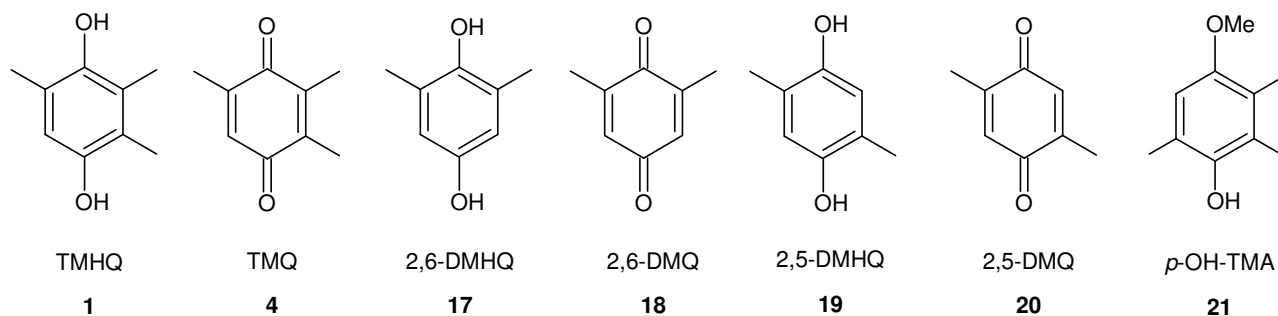
Die Oxidation von **2** ist eine Möglichkeit, den für die Herstellung von Vitamin E wichtigen Synthesebaustein **1** herzustellen. Die Möglichkeit, andere Substrate als Basis zur Herstellung von **1** zu verwenden, wurde bereits in der Einleitung beschrieben. Für die Oxidation von **2** bzw. seinem Regioisomer **3** sind zahlreiche Verfahren bekannt (siehe Kapitel 4.1.). Häufig werden als Oxidationsmittel Sauerstoff [80-84] oder Wasserstoffperoxid [73-79, 88-99] eingesetzt. Unter anderem werden neben verschiedenen Trägerkatalysatoren auch Polyoxometallate [73-79] und Kupferchlorid mit und ohne Zusätze [109-119] als Katalysatoren verwendet.

Das Ziel der Untersuchungen war es, ausgehend von **2** oder **3**, möglichst selektiv und in einem Schritt **1** bzw. dessen oxidierte Variante **4** zu synthetisieren. Um den Einfluss der Substitution am Benzenring zu erforschen, wurden bei der Oxidation methylierter Aromaten jedoch verschiedene Substrate eingesetzt (siehe Schema 7): **3** (2,3,5-TMP), **2** (2,3,6-TMP), **1** (TMHQ,) 2,6-Dimethylphenol (2,6-DMP, **8**), *p*-Xylen (*p*X, **9**), 1,2,4-Trimethylbenzen (1,2,4-TMB, **10**). Um den Einfluss einer Alkylierung am Sauerstoff zu erforschen, wurde zusätzlich 2,3,5-Trimethylanisol (TMA, **16**) eingesetzt.



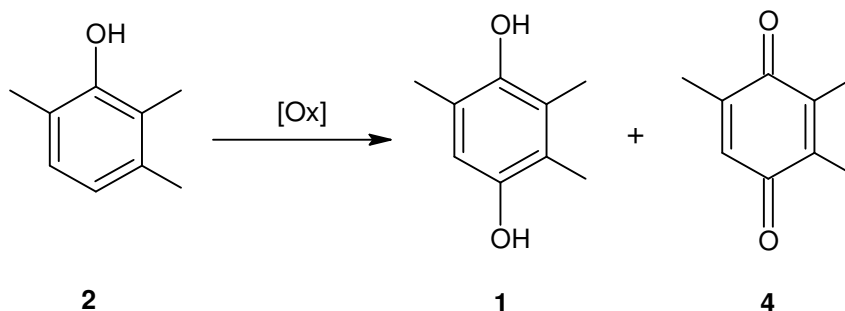
Schema 7: Substrate für die Oxidationsreaktionen

Dabei wurden **3** und **2** zu **1** oxidiert, welches wiederum zu **4** weiteroxidiert werden kann. Ebenso entsteht **4** bei der Oxidation von **10**. Die Oxidation von **8** liefert 2,6-Dimethylhydrochinon (2,6-DMHQ, **17**) bzw. Dimethylbenzochinon (2,6-DMQ, **18**). Bei der Oxidation von **9** wird die Bildung von 2,5-Dimethylhydrochinon (2,5-DMHQ, **19**) bzw. 2,5-Dimethylbenzochinon (2,5-DMQ, **20**) erwartet. Die Oxidation von **16** liefert schließlich *p*-Hydroxy-2,3,5-Trimethylanisol (*p*-OH-TMA, **21**). Die Oxidationsprodukte sind in Schema 8 dargestellt.



Schema 8: Oxidationsprodukte bei den Oxidationsreaktionen

Die Oxidation der Aromaten ist in Schema 9 beispielhaft für die Oxidation von **2** (2,3,6-TMP) dargestellt.



Schema 9: Oxidation von methylierten Aromaten am Beispiel von 2,3,6-Trimethylphenol (**2**)

Als Katalysatoren wurden sowohl heterogene Katalysatoren als auch Metallverbindungen eingesetzt. Es wurden neben kommerziell Erhältlichen auch eigens hierfür präparierte Katalysatoren für die Oxidationsversuche getestet. Als Oxidationsmittel wurden neben Wasserstoffperoxid auch Sauerstoff und Luft verwendet.

Die Zielprodukte der Oxidation waren die korrespondierenden *p*-Hydrochinone bzw. die *p*-Chinone, die in Schema 8 abgebildet sind. Im Folgenden ist bei der Erwähnung der Selektivität, wenn nicht anders erwähnt, die Summe der Selektivitäten der entsprechenden Hydrochinone und Chinone gemeint. Gleiches gilt für die angegebenen Ausbeuten.

Häufig gefundene Nebenprodukte resultierten aus der Oxidation der Methylgruppen. Um die verwendeten Oxidationssysteme auf ihre Aktivität zu untersuchen und um die Identifizierung der Peaks in den Gaschromatogrammen zu ermöglichen, wurde ebenfalls eines der Zielmoleküle, **1** (TMHQ), als Substrat für die Oxidationsreaktionen eingesetzt.

4.2.1 Oxidationen mit Luft

Diese Versuche wurden unter Verwendung von technischer Druckluft durchgeführt. Dazu wurden für gewöhnlich 20 mmol Substrat in etwa 55 ml Lösungsmittelgemisch in einem Kolben vorgelegt, mit einer definierten Menge eines Katalysators versetzt und dieses unter Rückfluss durch konventionelle Beheizung auf 120 °C erwärmt. Die Reaktion startete, sobald Druckluft mit einem Volumenstrom von 0,5 l min⁻¹ eingeleitet und 24 h kontrolliert wurde. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden Proben genommen und gaschromatographisch untersucht. Während des gesamten Reaktionsverlaufes wurden die Reaktionsmischungen gerührt.

Als Katalysatoren wurden die im experimentellen Teil vorgestellten kommerziell erhältlichen Edelmetallkatalysatoren (Pt/Al₂O₃ (**A**), Pd/Al₂O₃ (**B**), Pd/C (**C**) und Pt/C) eingesetzt. Die Massenbeladung der vier Katalysatorsysteme betrug jeweils 5 Ma%. Bei den Trägermaterialien Aktivkohle (C) und Aluminiumoxid (Al₂O₃) handelt es sich um typische Träger, wie sie auch in anderen Oxidationsverfahren eingesetzt werden.

Bei ersten Untersuchungen zu diesen Reaktionen wurden geeignete Lösungsmittelkombinationen getestet. Da die Reaktionen bei 120 °C und damit relativ hohen Temperaturen durchgeführt werden sollten, ergab sich das Problem, dass beide Trimethylphenole und das verwendete Dimethylphenol sublimierten und sich am Kühler der Rückflussapparatur ablagerten.

Es stellte sich heraus, dass eine Kombination von *n*-Butanol und Ethylacetat für diese Anwendungen geeignet war. Dabei löste der Alkohol die Reaktanden und siedete bei den hohen Temperaturen noch nicht. Der Ester hingegen lag bei den Temperaturen gasförmig vor. Daher

kondensierte er fortwährend an der Rückflussapparatur und spülte somit die ausgetragenen Reaktanden zurück in die Reaktionslösung. Als Standardlösungsmittel wurde eine Mischung aus 50 ml *n*-Butanol und 5 ml Ethylacetat eingesetzt.

Die Verwendung des Katalysators Pt/C führte während der Reaktion zu einer teilweisen Oxidation des Butanols.

Es wurden folgende Edukte in der Reaktion nach Schema 9 eingesetzt: **1, 2, 3, 8, 9** und **10**.

Ohne den Einsatz eines Katalysators konnte auch nach einer Reaktionszeit von 24 h keine Veränderung der Zusammensetzung der Reaktionsgemische verzeichnet werden.

Einsatz von **9** (*p*X) und **10** (1,2,4-TMB) als Substrat konnte keine Oxidation des Substrates zu den Zielverbindungen beobachtet werden, auch eine Oxidation der Methylgruppen zu den entsprechenden Aldehyden oder Carbonsäuren wurde nicht festgestellt.

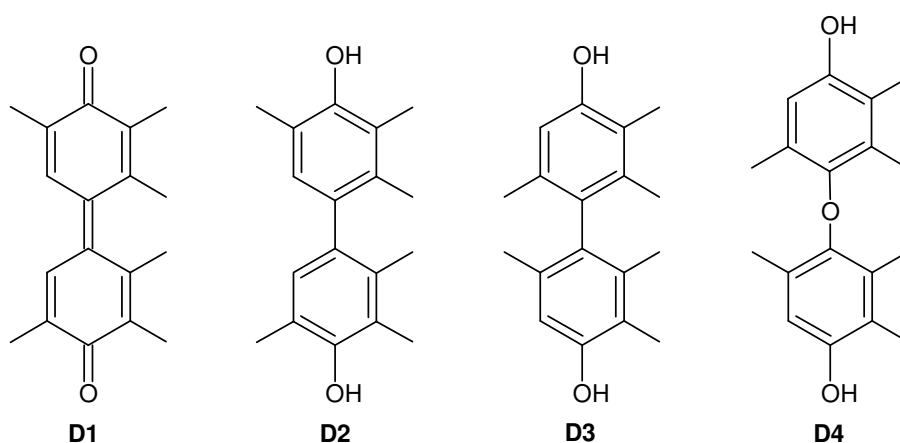
Bei der Luftoxidation von **1** wurde festgestellt, dass neben dem Zielprodukt **4** nennenswerte Mengen an Nebenprodukten gebildet wurden. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 15: Ausbeute an Trimethylchinon und Umsatz für die Luftoxidation von Trimethylhydrochinon (**1**) mit Druckluft ^{a)}

Katalysator	Ausbeute [%]	Umsatz [%]
-	-	0
Pd/Al ₂ O ₃	7	13
Pt/Al ₂ O ₃	4	7
Pd/C	6	11
Pt/C	3	6

^{a)}Reaktionsbedingungen: 20 mmol TMHQ, 50 ml *n*-Butanol + 5 ml Ethylacetat, *t* = 24 h, *T* = 120 °C, Druckluft: 2 bar; 0,5 l min⁻¹; Katalysator: 100 mg

Eine Analyse dieser Nebenprodukte mittels GC-MS ließ keinen direkten Rückschluss auf deren Struktur zu; es konnte lediglich das Vorhandensein von zwei Benzolringen mit Sicherheit abgeleitet werden. Dies deutet auf die Bildung von Dimerisierungsprodukten, wie sie in Schema 10 dargestellt sind, hin.



Schema 10: Mögliche Dimerisierungsprodukte, resultierend aus der Oxidation von Trimethylphenol

Diese und/oder ähnliche Dimerisierungsprodukte wurden ebenfalls bei der Oxidation von **2** gefunden.

Die Resultate der Luftoxidation von **3**, **2** und **8** sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Ausbeute an Trimethylhydrochinon und Trimethylchinon und Umsätze für die Luftoxidation von Ergebnisse für die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP), 2,3,6-Trimethylphenol (2,3,6-TMP) und von 2,6-Dimethylphenol (DMP)^{a)}

Kat	Substrat	Ausbeute ^{b)}	Umsatz
		[%]	[%]
-	2,3,5-TMP	-	0
Pd/Al ₂ O ₃	2,3,5-TMP	1	7 (D)
Pt/Al ₂ O ₃	2,3,5-TMP	0	3 (D)
Pd/C	2,3,5-TMP	0	5 (D)
Pt/C	2,3,5-TMP	0	3 (D)
-	2,3,6-TMP	-	0
Pd/Al ₂ O ₃	2,3,6-TMP	0	10 (D)
Pt/Al ₂ O ₃	2,3,6-TMP	0	3 (D)
Pd/C	2,3,6-TMP	0	19 (D)
Pt/C	2,3,6-TMP	0	9 (D)
-	2,6-DMP	-	0
Pd/Al ₂ O ₃	2,6-DMP	1 (2,6-DMQ)	6 (D)
Pt/Al ₂ O ₃	2,6-DMP	0	4 (D)
Pd/C	2,6-DMP	6 (2,6-DMQ)	24 (D)
Pt/C	2,6-DMP	1 (2,6-DMQ)	3

^{a)} Reaktionsbedingungen: 20 mmol Substrat, 50 ml *n*-Butanol + 5 ml Ethylacetat, *t* = 24 h, *T* = 120 °C, Druckluft: 2 bar; 0,5 l min⁻¹; Katalysator: 100 mg

^{b)} Bei der Verwendung von 2,6-Dimethylphenol entstand 2,6-Dimethylchinon als entsprechendes Chinon
D: Bildung von Dimeren

Neben der Entstehung der Dimere konnte bei der Oxidation der Trimethylphenole das Zielprodukt **4** und im Falle des Dimethylphenols **17** nachgewiesen werden. Im Falle der oxidativen Dimerisierung von **3** wurde ausschließlich das Bisphenol **D3** nachgewiesen. Aufgrund der größeren Substitution in *p*-Position ist die Ausbildung chinoider Strukturen ähnlich wie in **D1** sterisch gehindert. Während der Luftoxidation wurde im Fall von **3** das Ausfallen eines rötlichen Niederschlages beobachtet, der in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Dabei handelt es sich vermutlich um das Dimerisierungsprodukt **D3**.

Die Umsätze zeigen deutlich die höhere Reaktivität von **2** im Vergleich zu seinem Konstitutionsisomeren. Eine Oxidation zum gewünschten Zielprodukt **4** konnte nicht erreicht werden. Nur im Fall von **8** konnten nennenswerte Mengen des entsprechenden Oxidationsproduktes identifiziert werden.

Proben, die den Reaktionsgemischen nach 6 bzw. 12 h entnommen wurden, zeigten ein gleiches Verteilungsmuster der gebildeten Produkte bei geringem Umsatz. Daraus kann man schlussfolgern, dass sich der Umsatz durch eine Erhöhung der Reaktionszeit über 24 h hinaus nicht weiter steigern lässt. Die vermehrte Bildung der Zielprodukte muss daraus allerdings nicht resultieren.

Die Versuche haben gezeigt, dass Pd/C (**C**) für eine solche Versuchsdurchführung bezüglich der Aktivität am besten geeignet ist, auch wenn das Zielprodukt nicht gebildet wurde.

4.2.2 Oxidationen mit Sauerstoff

Für Oxidationen mit Sauerstoff wurden für gewöhnlich 20 mmol Substrat und eine entsprechende Menge an Katalysator (100 mg **C** bzw. 10 mmol = 1.3445 g CuCl₂) in einem Dreihalskolben in einem Lösungsmittelgemisch gelöst bzw. suspendiert. Ethylacetat, welches bereits bei den Oxidationen mit Luft eingesetzt wurde, wurde auch weiterhin als Cosolvens genutzt. Als hochsiedendes und vor allem oxidationsstabiles Lösungsmittel mit guten Lösungseigenschaften wurde Glykoldimethylether mit dem gleichen Volumen wie bei den Oxidationen mit Luft *n*-Butanol verwendet. Durch ein Gaseinleitungsrohr wurde Sauerstoff (2 bar) mit einer Flussrate von 80 ml min⁻¹ durch die Lösung geleitet. Die Reaktionsgemische wurden für 7 h bei 120 °C unter Rückfluss erhitzt. In gewissen Zeitabständen wurden der Lösung Proben entnommen, welche mittels GC-FID und GC-MS analysiert wurden. Als Katalysatoren wurden neben dem bereits bekannten Katalysator **C** eigens für die Oxidationsversuche präparierte Trägerkatalysatoren und auch CuCl₂ eingesetzt.

Als Substrate kamen neben **3** auch **10** und **9** zum Einsatz.

Zu Beginn wurden die Trägerkatalysatoren aus Tabelle eingesetzt.

Tabelle 17: Trägerkatalysatoren für die Oxidationen mit Sauerstoff^{a)}

Katalysator	Bezeichnung	Träger
Pd/C	C	TP
Pd/Titansilikalit	H	TiSiO ₄
Cu/TP	N	TP
Ni/TP	O	TP
Fe/TP	P	TP
Ag/TP	Q	TP

^{a)} Die Beladung der Katalysatoren beträgt je 5 Ma% mit Ausnahme von C, bei dem nur 1 Ma% aktive Komponente vorliegt.

Beim Trägermaterial TP handelt es sich um TRISOPERL[®], kugelförmige Partikel aus einem phasenseparierten Glas auf Siliciumbasis. Die Ergebnisse zur Oxidation von **3** mittels Sauerstoff sind in Abbildung 26 aufgeführt.

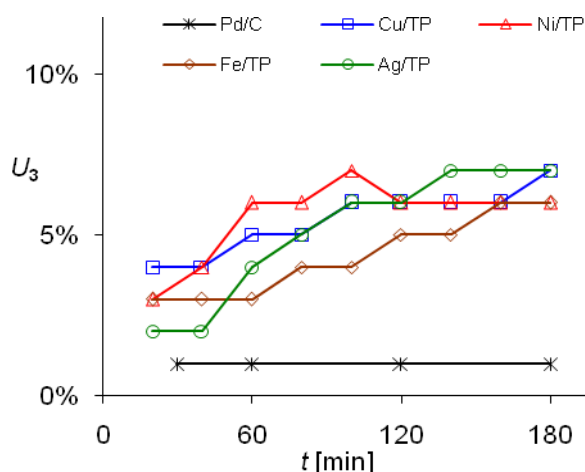


Abbildung 26: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von 2,3,5-Trimethylphenol (**3**, 20 mmol) bei der Oxidation mit Sauerstoff (2 bar; 80 ml min⁻¹; Katalysator: 100 mg; Lösungsmittel: 50 ml Diglyme + 5 ml Ethylacetat, T: 120 °C)

Im Fall von **C** (Pd/C) konnte kein Umsatz festgestellt werden, wohingegen im Fall der Katalysatoren mit TRISOPERL[®] als Träger eine geringfügige Umsetzung von **3** beobachtet wurde. Allerdings konnte in keinem Fall die Bildung der erwünschten Zielprodukte **1** und **4**

nachgewiesen werden. Lediglich Dimer **D3** (Schema 10) konnte identifiziert werden. Eine Oxidation der Methylbenzene **9** und **10** unter identischen Bedingungen bei Verwendung von Katalysator **C** wurde nicht beobachtet.

Des Weiteren wurde CuCl_2 in Anlehnung an die Patente [107, 108] in der Hälfte des äquimolaren Verhältnisses als Katalysator für die Oxidation von **3** mit Sauerstoff als Oxidationsmittel eingesetzt.

Bei den Versuchen wurde bei einer Temperatur von mehr als $100\text{ }^\circ\text{C}$ das Ausfallen eines weißen Niederschlages beobachtet. Dieser Feststoff ist in organischen Lösungsmitteln und in Wasser schwerlöslich. Ein Vergleich der IR-Spektren des unter Stickstoff getrockneten Niederschlages deutet darauf hin, dass es sich um CuCl handelt (Abbildung 27).

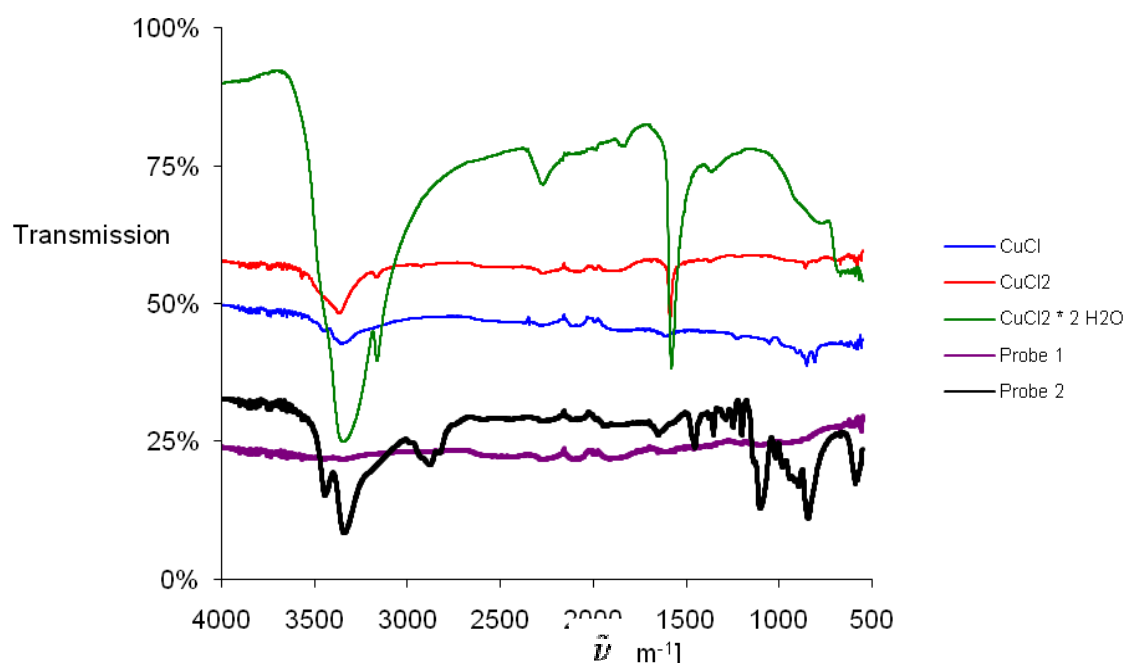
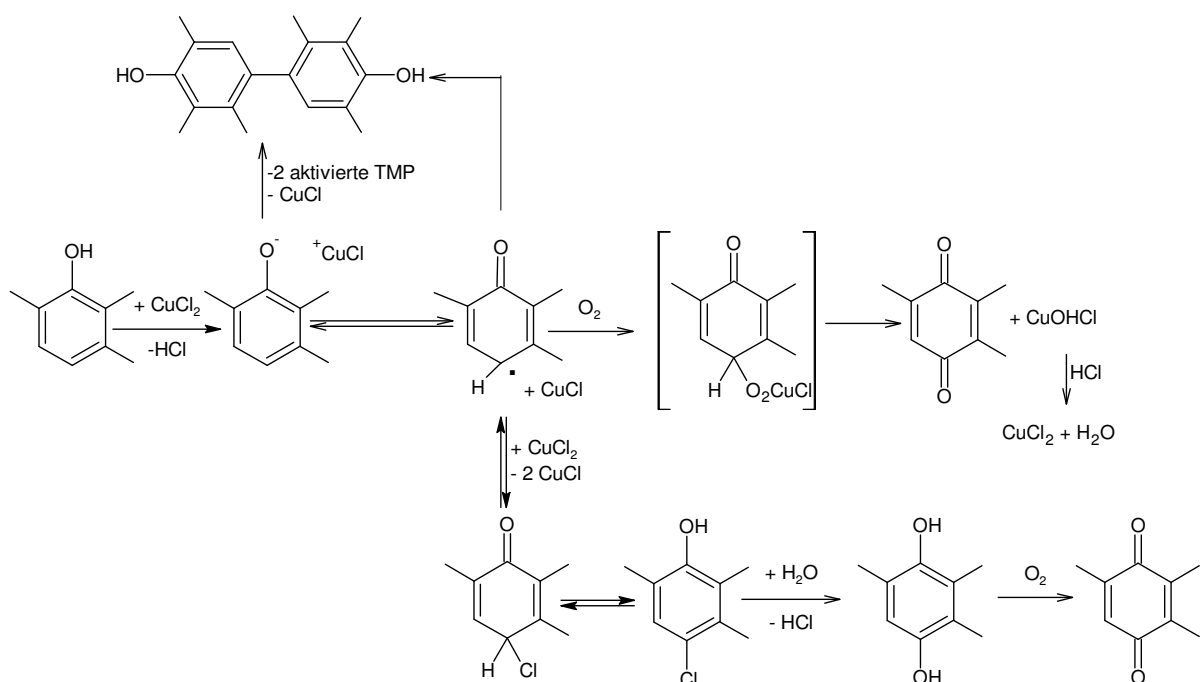


Abbildung 27: IR-Spektren (ATR) des Niederschlages aus der CuCl_2 -assistierten Reaktion von 2,3,5-Trimethylphenol (Probe 1: unter N_2 getrocknet; Probe 2: an Luft getrocknet) sowie von verschiedenen Kupferchloriden

Wird der weiße Niederschlag dagegen an Luft getrocknet, so verfärbt er sich hellblau und ist in Wasser löslich. Das IR-Spektrum dieser Probe zeigt Ähnlichkeiten mit der Referenz $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Da CuCl beim Stehen an feuchter Luft zu $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ bzw. $\text{Cu}_2\text{O}(\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oxidiert wird [127], ist dieser Befund ein weiteres Indiz dafür, dass es sich bei dem Niederschlag um CuCl handelt. Offensichtlich wurde das eingesetzte CuCl_2 während der Reaktion zu CuCl reduziert.

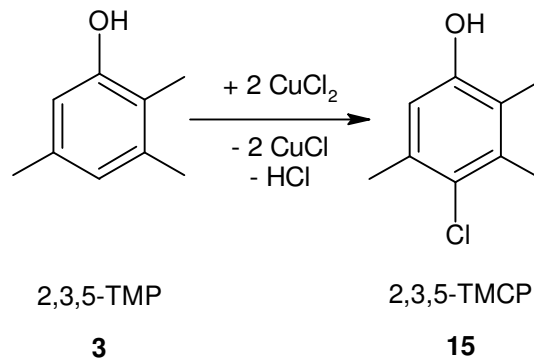
Der in der Literatur vorgeschlagene Reaktionsmechanismus zur Oxidation von Phenolen mit CuCl_2 geht von einem radikalischen Mechanismus aus (siehe Schema 11) [128]. Dabei kommt es

unter Abspaltung von HCl zur Bildung von Phenolat anionen und CuCl-Kationen. Durch eine Ein-Elektronen-Übertragung entstehen Phenoxyradikale, Cu(II)Cl⁺ wird dabei zu CuCl reduziert. Die Kombination zweier Radikale von **2** kann dabei zur Bildung von dimeren Strukturen führen. Mit einem weiteren Äquivalent CuCl₂ kann 4-Chlor-2,3,6-Trimethylphenol entstehen, welches zu **1** weiter hydrolysiert wird. Dabei entsteht jedoch auch CuCl, welches nicht wieder zu CuCl₂ re-oxidiert werden kann. Unter Einfluss von Sauerstoff kann die Reaktion bis zu **4** fortschreiten. Wird der Sauerstoff bei der Kombination zwischen die Phenolat- und CuCl-Ionen eingebaut, so entsteht unter Verbrauch eines Äquivalentes HCl das Zielprodukt TMQ und CuCl₂.



Schema 11: Reaktionsmechanismus der CuCl₂-assistierte Oxidation von 2,3,6-Trimethylphenol (TMP = 2,3,6-Trimethylphenol)

Die Analyse des überstehenden Produktgemisches nach der Reaktion mittels GC-FID deutet zwar auf die Bildung von **1** hin, da ein entsprechender Peak mit identischer Retentionszeit vorhanden war, allerdings legte die genauere Analyse des Produktgemisches mittels GC-MS jedoch den Schluss nahe, dass es sich bei dem Produkt nicht um das Hydrochinon handelt, sondern vielmehr 2,3,5-Trimethyl-4-chlorphenol (2,3,5-TMCP, **15**) gebildet wird. Die formale Reaktionsgleichung zur Bildung von **15** ist in Schema 12 aufgezeigt.



Schema 12: Bildung von 4-Chlor-2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMCP) als Produkt der CuCl₂-assitierten Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP)

In den entsprechenden Patenten ist eine derartige Nebenreaktion jedoch nicht erwähnt [114-117]. Arbeiten von Menini et al. [129, 130] zeigen jedoch, dass diese Reaktion unter den gewählten Reaktionsbedingungen (O₂-Atmosphäre, CuCl₂) möglich ist und sogar die Hauptreaktion darstellen kann.

In Abbildung 28 ist der zeitliche Verlauf des Umsatzes an **3** und der Selektivität zu **15** mit verschiedenen Startkonzentrationen an CuCl₂ dargestellt.

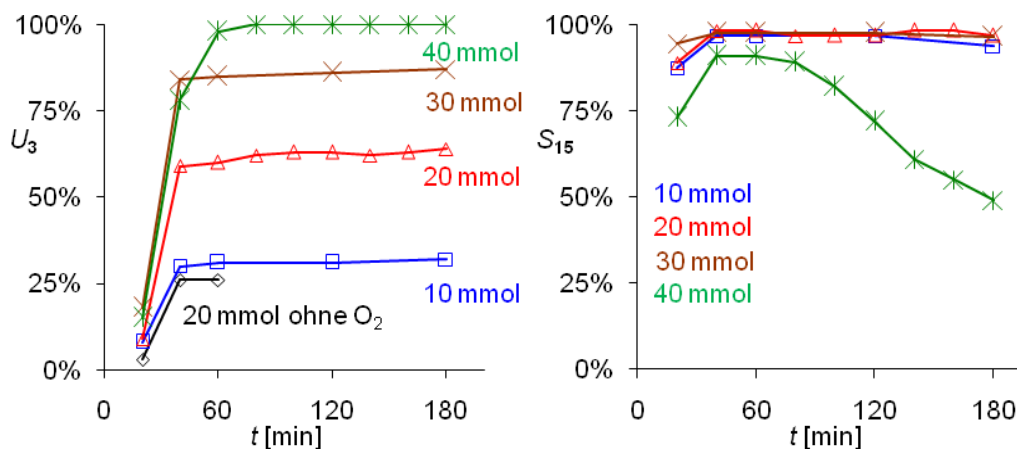


Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von 2,3,5-Trimethylphenol (**3**, 20 mmol) und der Selektivität für 4-Chlor-2,3,5-trimethylphenol (**15**) bei der Oxidation mit Sauerstoff (2 bar; 80 ml min⁻¹) und Variation der Menge an CuCl₂ (Lösungsmittel: 50 ml Diglyme + 5 ml Ethylacetat, T: 120 °C)

Der Umsatz an **3** war in erster Linie von der Menge an zur Verfügung stehendem Oxidationsmittel und weniger von der Reaktionszeit abhängig. Vielmehr schien eine Abhängigkeit des Umsatzes von der Reaktionstemperatur vorzuliegen, da die Reaktion und damit die Bildung des weißen Niederschlages als Folge dieser Reaktion erst ab einer Temperatur

von etwa 100 °C einsetzt. Darüber hinaus lässt sich aus Abbildung 28 eindeutig der Schluss ziehen, dass die Reaktion zwischen CuCl_2 und **3** stöchiometrischer Natur ist (siehe Schema 12). Dies bedeutet gleichzeitig, dass CuCl_2 in dieser Reaktion kein Katalysator war.

Vergleicht man die Zeitabhängigkeit der Selektivitäten für die Bildung von **15**, so ist zu erkennen, dass mit Ausnahme der Reaktion mit 40 mmol CuCl_2 die Selektivität unabhängig von der Reaktionszeit und auch unabhängig vom Umsatz war und auf einem sehr hohen Niveau bei Werten >95% verharrte. Im Fall des Ansatzes mit 40 mmol CuCl_2 fiel die Selektivität nach einem Maximum bei 1 h (90%) auf unter 50% nach 3 h zugunsten der Bildung von Dimeren und anderer Cl-haltigen Verbindungen, deren Struktur nicht näher aufgeklärt wurde, ab.

Um den Einfluss der Art der Dosierung des CuCl_2 auf die Reaktion zu überprüfen, wurden Versuche durchgeführt, bei denen die Menge an CuCl_2 schrittweise zugesetzt wurde (Abbildung 29).

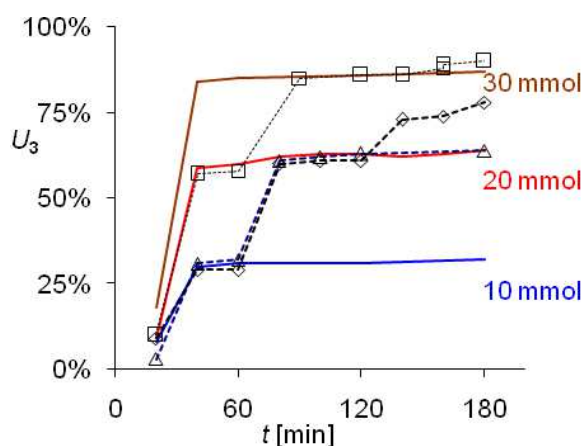


Abbildung 29: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von 2,3,5-Trimethylphenol (**3**, 20 mmol) und der Selektivität für 2,3,5-TMCP (**15**) bei der Oxidation mit Sauerstoff (2 bar; 80 ml min^{-1}) und Variation der Menge an CuCl_2 sowie der Art der Zugabe (Δ : 10 mmol und nach 60 min weitere 10 mmol; \diamond : 10 mmol, nach 60 und 120 min jeweils weitere 10 mmol; \square : 20 mmol und nach 60 min weitere 10 mmol, Lösungsmittel: 50 ml Diglyme + 5 ml Ethylacetat, T : 120 °C)

Es ist deutlich zu erkennen, dass unabhängig vom Zeitpunkt einer weiteren Zugabe von Oxidationsmittel jeweils der entsprechende Umsatz erreicht wurde. Dementsprechend liegt keine Inhibierung der Reaktion durch das gebildete **15** vor, da durch Zusatz weiterer Mengen von CuCl_2 noch nicht umgesetztes **3** jederzeit zur Reaktion gebracht werden kann. Die Selektivität für **15** war bei allen Versuchen weiterhin auf einem hohen Niveau (>95%); die Selektivität wurde durch die Variation der Zugabe nicht zwingend beeinflusst. Die Bildung von **1** oder **4** wurde auch bei diesen Versuchen nicht beobachtet.

Veröffentlichungen auf dem Gebiet der $\text{Cu}(\text{Hal})_x$ -katalysierten Oxidation von Phenolen zu den entsprechenden Hydrochinonen [114-117] legen nahe, dass der Zusatz von Alkali- oder Erdalkalihalogeniden die Reaktion positivbeeinflussen kann. Dementsprechend wurde das Verhalten von **3** bei Anwesenheit von 10 mmol CuCl_2 und 10 mmol eines zusätzlichen Alkali- oder Erdalkalichlorids untersucht. Die Resultate hinsichtlich Umsatz und Selektivität sind in Abbildung 30 dargestellt.

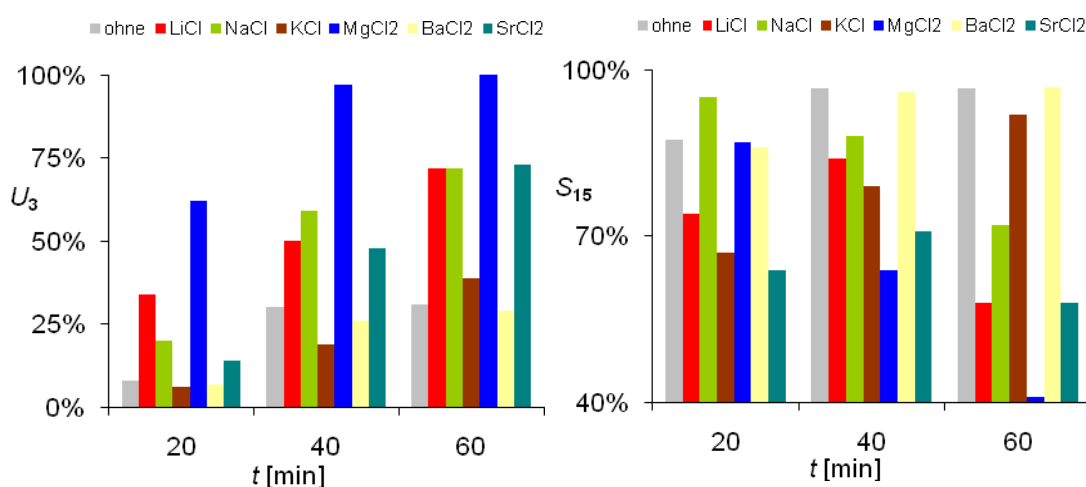


Abbildung 30: Effekt von Additiven (10 mmol) auf das Umsatzverhalten von 2,3,5-Trimethylphenol (**3**, links) und die Selektivität zu 4-Chlor-2,3,5-trimethylphenol (2,3,5-TMCP, **15**, rechts) bei der Oxidation mit CuCl_2 (10 mmol) in Gegenwart von Sauerstoff (2 bar; 80 ml min^{-1} ; 20 mmol 2,3,5-TMP, Kat: 10 mmol CuCl_2 , Lösungsmittel: 50 ml Diglyme + 5 ml Ethylacetat, T : 120°C)

Der Zusatz von LiCl, NaCl, MgCl_2 und SrCl_2 hat einen positiven Einfluss auf die Umsetzung von **3**, wohingegen die Umsätze bei der Zugabe von KCl und BaCl_2 auf einem ähnlichen Niveau wie beim Referenzversuch ohne Additiv verbleiben.

Allerdings wurde auch festgestellt, dass auch ein Zusatz von Alkali- oder Erdalkalichloriden keinen Einfluss auf die Reaktion an sich hat; es entstand weiterhin **15** als Hauptprodukt. Vergleicht man die Selektivität für dieses Produkt in Abhängigkeit vom zugesetzten Chlorid, so fällt auf, dass ausschließlich diejenigen Additive, die keine Umsatzsteigerung hervorriefen, auch eine ähnlich hohe Selektivität zum Referenzversuch ohne Additiv zeigten. Bei allen anderen zugesetzten Chloriden sank die Selektivität im gleichen Maß, wie der Umsatz stieg.

Um festzustellen, welchen Einfluss das Anion des Kupfers auf die Reaktion ausübt, wurden verschiedene Cu(II)-Salze in der Oxidation von **3** zu **F** bzw. **4** unter den gegebenen Bedingungen eingesetzt (Abbildung 31).

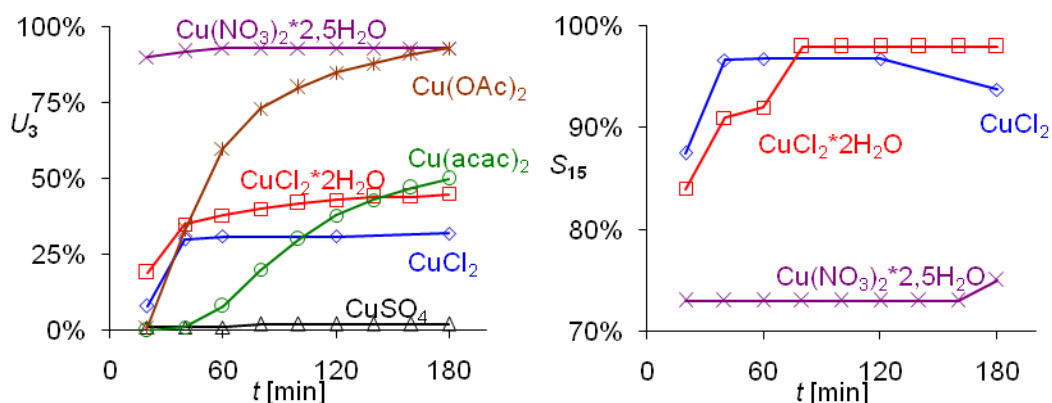
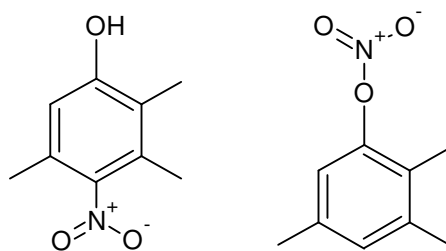


Abbildung 31: Einfluss verschiedener Cu-(II)-Salze auf Umsatz von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, **3**, links) und die Selektivität zu 4-Chlor-2,3,5-trimethylphenol (2,3,5-TMCP, **15**, rechts) in Gegenwart von Sauerstoff (2 bar; 80 ml min^{-1} ; 20 mmol 2,3,5-TMP, Katalysator: 10 mmol Cu(II)-Salze, Lösungsmittel: 50 ml Diglyme + 5 ml Ethylacetat, T : $120 \text{ }^\circ\text{C}$)

Beim Betrachten von Abbildung 31 fällt auf, dass sowohl wasserfreies CuCl_2 als auch das entsprechende Dihydrat zur Bildung von **15** führten, wohingegen CuCl keinerlei Reaktion zeigte. Da die Re-Oxidation von CuCl zu Cu(II)-Spezies mit O_2 nicht in genügendem Maße erfolgte, reagierte es gemäß Schema 11 unter diesen Bedingungen nicht katalytisch. Sowohl CuSO_4 als auch die beiden organischen Salze $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ und $\text{Cu}(\text{acac})_2$ führten zu hohen Umsätzen, allerdings zu unspezifisch zusammengesetzten Produktgemischen, die unter anderem auch Dimere analog zu Schema 10 enthielten. GC-MS-Analysen des Produktgemisches der Reaktionen des Acetates lassen den Schluss zu, dass auch Phenolacetate gebildet wurden.

Interessanterweise führten Reaktionen unter Anwesenheit von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ zu Produkten, die eine Nitrogruppe enthalten. Die entsprechenden Selektivitäten sind in Abbildung 31 dargestellt. Untersuchungen mittels GC-MS deuteten darauf hin, dass in diesem Fall zwei verschiedene Hauptprodukte mit identischer Molmasse zu gleichen Anteilen gebildet wurden. Das Fragmentierungsmuster lässt den Schluss zu, dass es sich dabei um 2,3,5-Trimethyl-4-nitrophenol und um 2,3,5-Trimethylphenolnitrat handelte (Schema 13).

An dieser Stelle sollte noch erwähnt werden, dass außer im Falle der beiden Kupferchloride in keinem Fall die Bildung eines Niederschlages beobachtet wurde.



Schema 13: Mögliche Produkte der Reaktion von 2,3,5-Trimethylphenol mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

Zusätzlich zur kupferkatalysierten Oxidation von **3** wurde in einigen Versuchen die Eignung dieses Systems zur Oxidation der Methylbenzene **9** und **10** überprüft. Die Ergebnisse zu diesen Untersuchungen sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Für diese Versuche wurden CuCl_2 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet.

Tabelle 18: Ergebnisse für die Oxidation von 1,2,4-Trimethylbenzen (1,2,4-TMB, **10**) und *p*-Xylen(*p*X, **9**) mit Sauerstoff^{a)}

Substrat	t[h]	Umsatz	Ausbeute	Selektivität
1,2,4-TMB	1	2%	0%	D
	3	2%	0%	D
	5	2%	0%	D
	7	2%	0%	D
<i>p</i> X	1	0%	-	-
	3	0%	-	-
	5	0%	-	-
	7	0%	-	-

^{a)}Reaktionsbedingungen: 20 mmol Substrat, 50 ml Diglyme + 5 ml Ethylacetat, $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$, Sauerstoff(2 bar; $0,5\text{ l min}^{-1}$); Katalysator: 10 mmol CuCl_2

D: Bildung von Dimeren

Die Resultate zeigten, dass auch in diesem Fall keine Oxidation der Kohlenwasserstoffe zu Phenolen, Hydrochinonen oder Chinonen möglich war. Einzig bei der Verwendung von **10** als Substrat konnte die Bildung von Dimeren nachgewiesen werden, was auf eine partielle Oxidation hindeutet. In keinem Fall konnte allerdings die Bildung der Zielprodukte **1** oder **4** beobachtet werden.

4.2.3. Oxidationen mit Wasserstoffperoxid

Die Versuche zu Oxidationsreaktionen mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel wurden in einem Mehrfachreaktor „Carousel 6 Place Reaction Station“ (Fa. Radleys) durchgeführt. Für gewöhnlich wurden für einen Ansatz 20 mmol Substrat sowie der jeweilige Katalysator in einem 250 ml-Kolben des Mehrfachreaktors vorgelegt und durch Zugabe von etwa 30 ml Acetonitril gelöst bzw. suspendiert. Anschließend wurde die entsprechende Menge an H₂O₂ zugegeben und das Gemisch über mehrere Temperaturstufen auf die Reaktionstemperatur von 80 °C erhitzt und beim Aufheizen fortwährend gerührt. Die Reaktionsdauer nach Erreichen der Reaktionstemperatur betrug meist 4 h. Nach Erreichen der vorgegebenen Temperatur sowie fortan stündlich wurden Proben für die gaschromatographischen Untersuchungen entnommen.

Die Untersuchungen wurden mit insgesamt vier verschiedenen konzentrierten wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen durchgeführt: 30, 35, 50 und 60 Ma%, wobei für gewöhnlich 2,7, 8,54, 4,74, bzw. 1,62 ml der Lösungen eingesetzt wurden. Dabei wurden im ersten Teil der Untersuchungen die beiden erstgenannten Konzentrationen verwendet. Die angegebenen Mengen der beiden Lösungen mit 35 bzw. 60 Ma% enthalten die gleiche Menge an H₂O₂. Auch die Mengen der Lösungen mit 30 bzw. 50 Ma% enthielten gleiche Mengen an H₂O₂, jedoch deutlich weniger als die beiden erstgenannten. Da sich im Laufe der Untersuchungen herausstellte, dass die Reaktion auch mit geringeren Mengen an H₂O₂ durchführbar bleibt, wurden die Untersuchungen unter Verwendung der beiden letztgenannten Konzentrationen weitergeführt.

Als Substrate zur Oxidation mit H₂O₂ wurden **3**, **2**, **9**, **10** und **1** eingesetzt. Die untersuchten Katalysatoren und Additive sind in Tabelle 19 aufgelistet.

Tabelle 19: Katalysatoren für die Oxidationsversuche mit H₂O₂

Katalysator	Bezeichnung	Verwendete Menge [mg]
Pt/Al ₂ O ₃ (5 Ma%)	A	50
Pd/Al ₂ O ₃ (5 Ma%)	B	50
Pd/C (5 Ma%)	C	50
Titansilikalit	D	50
Pd/TP (1 Ma%)	E	250
Cer-(IV)-oxid	F	50
Pd/CeO ₂ (5 Ma%)	G	50
Pd/TiSiO ₄ (5 Ma%)	H	50
Cu/TP (5 Ma%)	N	50
Ni/TP (5 Ma%)	O	50
Fe/TP (5 Ma%)	P	50
Ag/TP (5 Ma%)	Q	50

Cu/TP	R	50
Co/TP	S	50
Co/Cu/TP	T	50
Cu+Co/TP	U	50
Co+Cu/TP	V	50
CuCl ₂ /TP	W	50
Ti/TP	X	50
Pd/TP	Y	50
Na ₃ [P(W ₃ O ₁₀) ₄]	I	100
Na ₂ H[PO ₄ (WO ₃) ₁₂]	K	100
Na ₆ [WO ₄ (WO ₃) ₉]×H ₂ O	L	100
(NH ₄) ₆ H ₂ [W ₁₂ O ₄₀]×xH ₂ O	M	100

Weiterhin wurde die Aktivität verschiedener Metallchloride sowie von Kupfer- und Eisensalzen getestet. Bevor Oxidationsversuche mit den in den Tabelle 19 aufgeführten Katalysatoren durchgeführt wurden, wurde in Blindversuchen der zeitliche Verlauf der H₂O₂-Konzentration in Abhängigkeit ausgewählter Katalysatoren für die H₂O₂-Lösungen mit 35 und 60 Ma% durchgeführt. Dabei wurden sowohl die Pd-haltigen Katalysatoren als auch die Trägermaterialien **D** (Titansilikalit) und **F** (Ceroxid) eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 32 zusammengefasst.

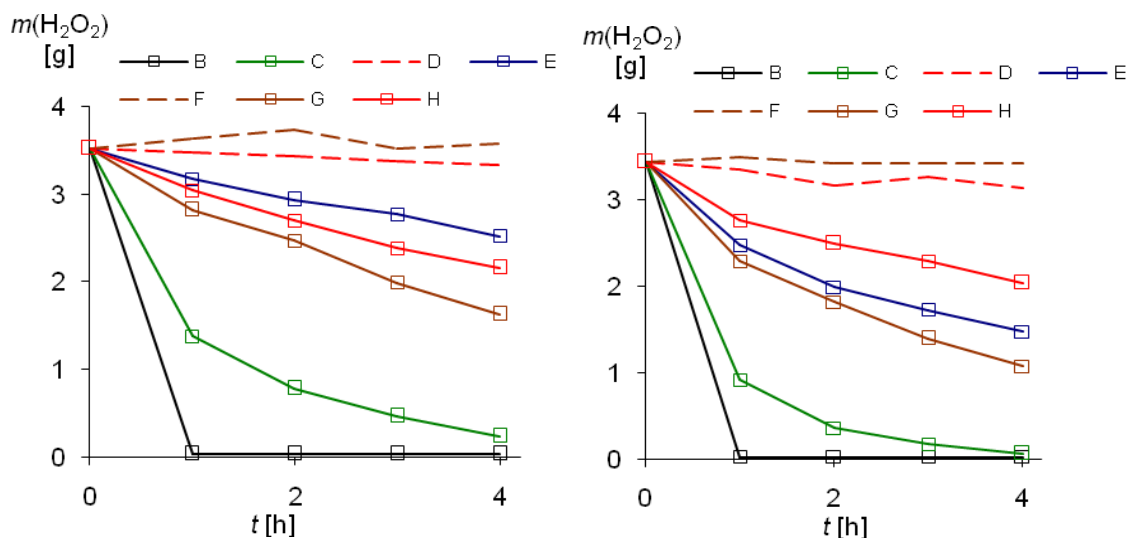


Abbildung 32: Zeitlicher Verlauf des Wasserstoffperoxidgehaltes für verschiedene Katalysatoren für 8,54 ml 35 Ma% H₂O₂ (links) und 4,74 ml 60 Ma% H₂O₂ (rechts) (Lösungsmittel: 30 ml ACN; T: 80 °C; Katalysator: laut Tabelle 19)

Bei den Versuchen konnte deutlich gezeigt werden, dass unter Verwendung der Pd-freien Trägermaterialien (**D** und **F**) die geringste Abnahme des H₂O₂-Gehaltes festgestellt wurde. Ähnliche Resultate wurden gefunden, wenn die Polyoxometallate **I-M** eingesetzt wurden. Dies

bedeutet, dass unabhängig von der Konzentration des eingesetzten Wasserstoffperoxids im zeitlichen Verlauf nur eine geringfügige Änderung der H_2O_2 -Konzentration in den Lösungen beobachtet wurde. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass diese Materialien für Oxidationen mit H_2O_2 als Oxidationsmittel geeignet sind, da sie keine ungewollte Zersetzung des Oxidationsmittels zeigen.

Darüber hinaus ist in Abbildung 32 die zeitliche Abnahme für verschiedene Trägermaterialien mit Pd als aktivem Metall dargestellt. Im Gegensatz zu den reinen Trägermaterialien **D** und **F** zeigen die beschichteten Materialien **H** und **G** eine deutliche Abnahme des H_2O_2 -Gehaltes für beide Startkonzentrationen. Ein ähnliches Verhalten konnte für den Fall beobachtet werden, wenn **E** verwendet wurde.

Im Vergleich der Katalysatoren aus eigener Synthese **E**, **G** und **H** mit den kommerziellen Pd-haltigen Katalysatoren **B** und **C** fiel auf, dass letztere eine deutlich stärkere Zersetzung des Oxidationsmittels aufwiesen. Demnach sind diese Katalysatoren für einen Einsatz in Oxidationsreaktionen mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel weniger geeignet.

Ein Vergleich der Trägerkatalysatoren mit gleicher Beladung an Pd ergibt, dass die Zersetzung des Oxidationsmittels im Falle der oxidischen Trägermaterialien Al_2O_3 (**B**), CeO_2 (**G**) und TiSiO_4 (**H**) deutlich weniger stark ausgeprägt ist als im Falle von Aktivkohle (**C**). Eine Abstufung der Trägerkatalysatoren nach ihrer Fähigkeit, H_2O_2 zu zersetzen, führt zu der Reihenfolge beginnend mit dem aktivsten: Al_2O_3 (**B**) > CeO_2 (**G**) > TiSiO_4 (**H**). Die H_2O_2 -Konzentration scheint auf diese Reihenfolge keinen Einfluss zu haben. Lediglich im Falle von Katalysator **E** ist die Zersetzung bei der Verwendung von 60 Ma%-iger H_2O_2 -Lösung signifikant größer. Als Trägermaterial für eine Oxidation scheint also TiSiO_4 (**H**) am besten geeignet zu sein, da die Zersetzung in diesem Falle am geringsten ist und somit mehr Oxidationsmittel für eine Reaktion mit dem entsprechenden Substrat zur Verfügung steht.

Zusätzlich wurde Katalysator **A** untersucht mit dem Ergebnis, dass kein Unterschied zwischen dem mit Pt (**A**) und dem mit Pd (**B**) beladenen Katalysatorsystem zu finden ist. Beide Katalysatoren zeigten eine deutliche Zersetzung des Oxidationsmittels, weshalb sie für einen Einsatz als Oxidationskatalysator auszuschließen sind.

In Abbildung 33 ist die zeitliche Abnahme der H_2O_2 -Konzentration (8,54 ml 35 Ma% H_2O_2) für Trägerkatalysatoren dargestellt, die sich in der Art des aufgebrachtten Metalls unterscheiden. Als Trägermaterial für diese Katalysatoren wurde TRISOPERL® (TP) verwendet.

Bei einem Vergleich der Katalysatoren hinsichtlich ihrer Fähigkeit, H_2O_2 zu zersetzen, stellte man fest, dass Katalysator **N** (Cu/TP) am reaktivsten war, gefolgt von **E** (Pd/TP). Die Katalysatoren mit

Ni, Fe und Ag als Aktivkomponente zeigten keinen Unterschied zum unbeschichteten Trägermaterial.

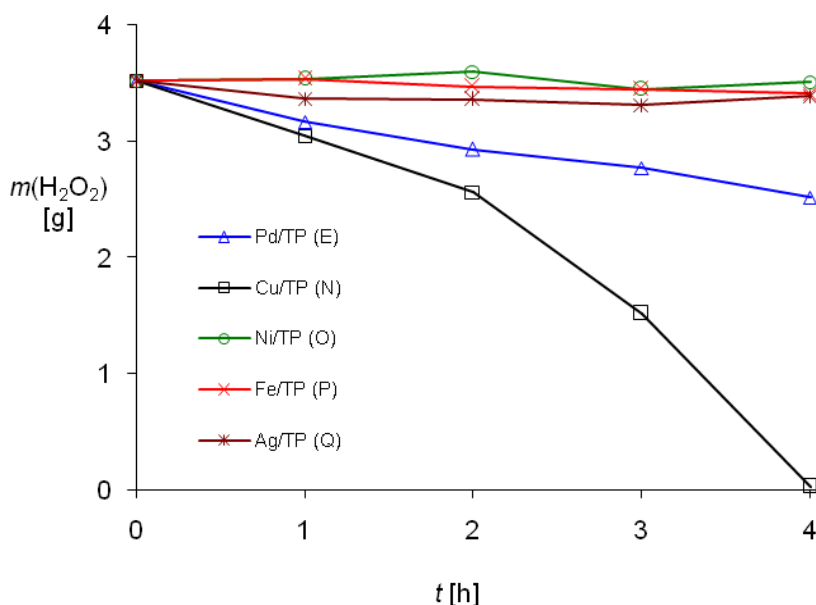


Abbildung 33: Zeitlicher Verlauf des Wasserstoffperoxidgehaltes für verschiedene Trägerkatalysatoren mit TRISOPERL® als Trägermaterial (Beladung Cu, Ni, Fe, Ag: 5 Ma% (je 50 mg); Beladung Pd: 1 Ma% (250 mg); 8,54 ml 35 Ma% H₂O₂; Lösungsmittel: 30 ml ACN; T: 80 °C)

Zwischen Cu und Pd war ein deutlicher Reaktivitätsunterschied zu erkennen. Obwohl vom Pd-Katalysator eine entsprechend größere Menge verwendet wurde, wurde dieser Unterschied wahrscheinlich zum größten Teil auf die unterschiedliche Beladung zurückgeführt. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 34 die zeitliche Abnahme des Wasserstoffperoxid-gehaltes für beide Katalysatoren für zwei verschiedene Startkonzentrationen dargestellt.

Es wurde sowohl eine wässrige 35 als auch 60 Ma%-ige H₂O₂-Lösung verwendet. Die Volumina des zugesetzten Oxidationsmittels wurden so gewählt, dass in beiden Fällen die gleiche Ausgangskonzentration vorhanden war (Gesamtmasse etwa 3,5 g). Der Unterschied zwischen beiden Versuchen lag im Wassergehalt. Vergleicht man die Abbaukurven miteinander, so fällt auf, dass die Unterschiede bei **E** (Pd/TP) deutlich geringer ausgeprägt sind als dies bei **N** (Cu/TP) der Fall ist.

Schließlich wurden die Substrate **3** (2,3,5-TMP), **9** (pX) und **10** (1,2,4-TMB) in entsprechenden Reaktionen eingesetzt und dabei weiterhin der H₂O₂-Verlauf dokumentiert.

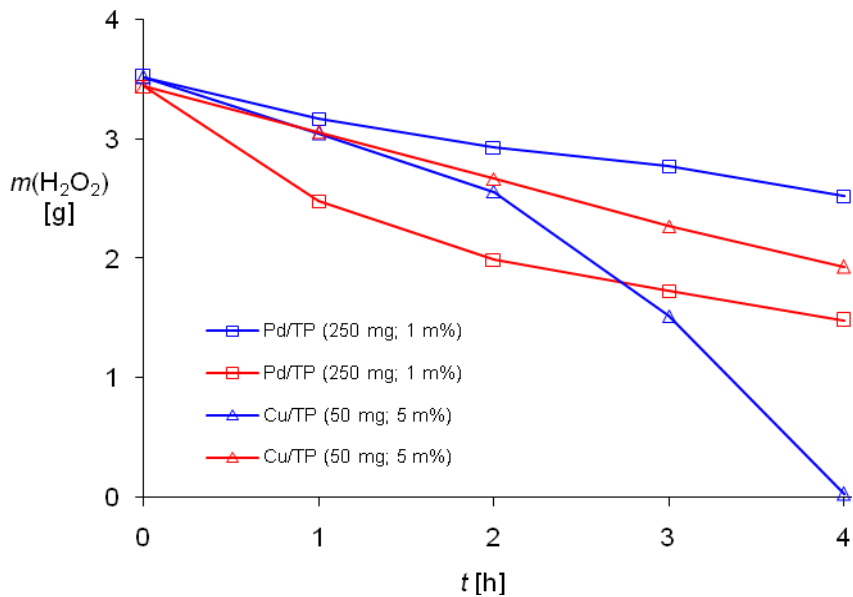


Abbildung 34: Zeitlicher Verlauf des Wasserstoffperoxidgehaltes für verschiedene Pd- und Cu-Katalysatoren in Abhängigkeit der H₂O₂-Konzentration (8,54 ml 35 Ma% H₂O₂ oder 4,74 ml 60 Ma% H₂O₂; Lösungsmittel: 30 ml ACN; T: 80 °C).

In Abbildung 35 ist der zeitliche Verlauf des H₂O₂-Gehaltes in Abhängigkeit der eingesetzten Substrate am Beispiel von Katalysator E für die Verwendung einer entsprechenden Menge an 35- bzw. 60 Ma% H₂O₂ dargestellt.

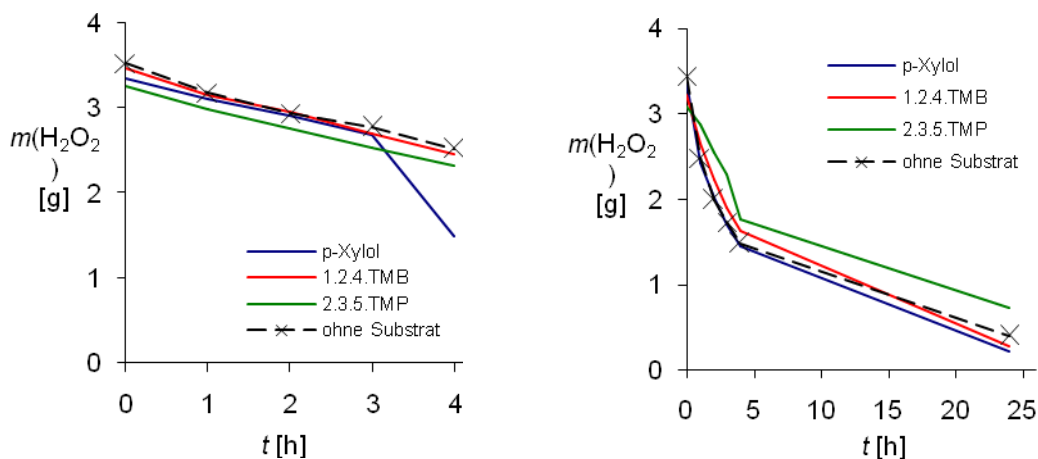


Abbildung 35: Zeitlicher Verlauf des Wasserstoffperoxidgehaltes für die Oxidation von verschiedenen Substraten bei Verwendung von 8,54 ml 35 Ma% (links) und 4,74 ml 60 Ma% (rechts) H₂O₂ (Lösungsmittel: 30 ml ACN, Katalysator: 250 mg E; T: 80 °C)

Es ist offensichtlich, dass der Unterschied zum Blindversuch für alle drei verwendeten Substrate nicht signifikant ist. Dies ist ein eindeutiger Hinweis dafür, dass keine Oxidation stattfand, denn in diesem Fall müsste sonst zusätzlich zur Zersetzung des Oxidationsmittels (Blindversuch) ein Verbrauch für die Oxidation beobachtet worden sein. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 24 h führte lediglich zur andauernden Zersetzung des Oxidationsmittels.

Die Ergebnisse der Umsetzung an **3** und der Selektivität für die Bildung von **1** und **4** für die Oxidationen mit 35 bzw. 60 Ma% sind in Tabelle 20 aufgelistet. Exemplarisch sind nur die Ergebnisse nach 4 h abgebildet.

Tabelle 20: Ergebnisse für die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (**3**, 20 mmol) mit H₂O₂ (8,54 ml 35 Ma% bzw. 4,74 ml 60 Ma%) nach 4 h^{a)}

Katalysator	Bezeichnung	8,54 ml 35 Ma% H ₂ O ₂		4,74 ml 60 Ma% H ₂ O ₂	
		U ₃	S	U ₃	S
Pt/Al ₂ O ₃ (5 Ma%)	A	0%	-	0%	-
Pd/Al ₂ O ₃ (5 Ma%)	B	0%	-	0%	-
Pd/C (5 Ma%)	C	1%	0%	1%	0%
Titansilikalit	D	6%	50%	6%	50%
Pd/TRISOPERL® (1 Ma%)	E	17%	29%	17%	29%
Ce-(IV)-oxid	F	0%	-	0%	-
Pd/CeO ₂ (5 Ma%)	G	1%	0%	1%	0%
Pd/Titansilikalit (5 Ma%)	H	16%	12%	16%	12%
Na ₃ [P(W ₃ O ₁₀) ₄]	I	0	-	0	-
Na ₂ H[PO ₄ (WO ₃) ₁₂]	K	0	-	0	-
Na ₆ [WO ₄ (WO ₃) ₉]·xH ₂ O	L	52%	8%	52%	8%
(NH ₄) ₆ H ₂ [W ₁₂ O ₄₀]·nH ₂ O	M	14%	0%	14%	0%
Cu/TRISOPERL® (5 Ma%)	N	50%	88%	50%	88%
Ni/TRISOPERL® (5 Ma%)	O	7%	57%	7%	57%
Fe/TRISOPERL® (5 Ma%)	P	4%	0%	4%	0%
Ag/TRISOPERL® (5 Ma%)	Q	6%	50%	6%	50%

^{a)}Reaktionsbedingungen: Lösungsmittel: 30 ml ACN; T: 80 °C; Katalysatoren: 50 mg **A-H,N-Q**; 250 mg **E**; 100 mg **I-M**

Anhand der aufgeführten Daten lassen sich zwei Schlussfolgerungen ziehen. Zum Ersten sind die Katalysatoren, die zur Zersetzung von H₂O₂ neigten (**A-C**), nicht für die Oxidation geeignet, da bei diesen Katalysatoren keine oder nur geringe Umsätze und Selektivitäten zum Zielprodukt

beobachtet wurden. Unbeschichtetes Titansilikalit (**D**) zeigte zwar geringe Umsätze, allerdings eine Selektivität von 50% für die Umsetzung zu **4**. Vergleicht man die beschichteten oxidischen Katalysatorsysteme mit Pd als Aktivkomponente (**E**, **G**, **H**) miteinander, so fällt der Unterschied im Umsatz zwischen **E** und **H** auf, welcher sehr gering ist, wobei im Falle des Katalysators auf Basis von Titansilikalit deutlich höhere Selektivitäten erzielt wurden. Aufgrund der unterschiedlichen Beladung beider Katalysatoren kann die Ursache für die unterschiedlichen Selektivitäten hier zu suchen zu sein. Cer-(IV)-oxid scheint sowohl unbeschichtet (**F**) als auch mit Pd beschichtet (**G**) als Oxidationskatalysator in Verbindung mit H₂O₂ vollkommen ungeeignet zu sein.

Tabelle 21: Ergebnisse für die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (**3**, 20 mmol) mit H₂O₂ (4,74 ml 60 Ma%) nach 4 h^{a)}

Katalysator	Bezeichnung	U ₃	S _{TMHQ/TMQ}
Pt/Al ₂ O ₃ (5 Ma%)	A	0%	-
Pd/Al ₂ O ₃ (5 Ma%)	B	0%	-
Pd/C (5 Ma%)	C	1%	0%
Titansilikalit	D	6%	50%
Pd/TRISOPERL® (1 Ma%)	E	17%	29%
Cer-(IV)-oxid	F	0%	-
Pd/CeO ₂ (5 Ma%)	G	1%	0%
Pd/Titansilikalit (5 Ma%)	H	16%	12%
Na ₃ [P(W ₃ O ₁₀) ₄]	I	0	-
Na ₂ H[PO ₄ (WO ₃) ₁₂]	K	0	-
Na ₆ [WO ₄ (WO ₃) ₉]·xH ₂ O	L	52%	8%
(NH ₄) ₆ H ₂ [W ₁₂ O ₄₀]·nH ₂ O	M	14%	0%
Cu/TRISOPERL® (5 Ma%)	N	50%	88%
Ni/TRISOPERL® (5 Ma%)	O	7%	57%
Fe/TRISOPERL® (5 Ma%)	P	4%	0%
Ag/TRISOPERL® (5 Ma%)	Q	6%	50%

^{a)}Reaktionsbedingungen: Lösungsmittel: 30 ml ACN; T: 80 °C; Katalysatoren: 50 mg **A-H, N-Q**; 250 mg **E**; 100 mg **I-M**

Zum Zweiten ist die Verwendung der Polyoxometallate (**I-M**) aufgrund der nicht vorhandenen Umsätze bzw. der sehr niedrigen Selektivität zum Zielprodukt **4** unbefriedigend. Bei einem Vergleich der Trägerkatalysatoren **N-Q** stellte sich **N** als effektivster heraus; beim Einsatz dieses Katalysators konnte **4** mit einer Selektivität von 88% bei einem Umsatz von 50% erreicht

werden. Die Verwendung von **Q** als Oxidationskatalysator führte zu geringen Umsätzen mit Selektivitäten von etwa 50%.

Wird eine 60 Ma%-ige H_2O_2 -Lösung als Oxidationsmittel eingesetzt, ergaben sich mit Ausnahme der Katalysatoren **H**, **I** und **M** keine Unterschiede im Umsatzverhalten im Vergleich zum Einsatz einer 35 Ma%-igen Lösung. Die Selektivitäten für die Bildung von **4** lagen auf einem ähnlichen Niveau und konnten im Falle von **H** deutlich erhöht werden. Wurde eine höher konzentrierte H_2O_2 -Lösung in Verbindung mit der Verwendung von Katalysator (**D**) eingesetzt, so hatte dies eine deutliche Reduzierung der Selektivität zur Folge. Generell lässt sich feststellen, dass mit den Katalysatoren **E** und **H** unabhängig von der Konzentration des Oxidationsmittels die besten Ergebnisse erreicht wurden. Dabei handelt es sich um diejenigen Katalysatoren, die in den Blindversuchen den niedrigsten Zersetzungsgrad an H_2O_2 gezeigt hatten (vgl. Abbildung 32). Wie bereits beschrieben, hatte eine Erhöhung der Konzentration der H_2O_2 -Lösung eine Verschiebung der Abbaukurve von **E** zur Folge. Dies scheint mit den in Tabelle 22 und 23 dargestellten Ergebnissen korrelierbar zu sein. Bei niedrigen Konzentrationen zeigte Katalysator **E** die beste Performance und bei höheren Konzentrationen Katalysator **H**.

Im Falle des Polyoxometallates **M** führte die Verwendung von wässriger 60 Ma%-iger H_2O_2 -Lösung als Oxidationsmittel zu einer deutlichen Erhöhung des Umsatzes von 17% bei der Verwendung der 35 Ma%-igen Lösung auf 100%. Allerdings führte diese Reaktion zur Bildung von lediglich 17% an **4**. Betrachtet man die Resultate für die Cu-katalysierte (**N**) Reaktion, so fällt auf, dass der Umsatz im Vergleich zu den in Tabelle 20 präsentierten Ergebnissen signifikant zurückgegangen war. Dies steht im deutlichen Gegensatz zu den meisten anderen Ergebnissen, bei denen eine Steigerung des Umsatzes festgestellt wurde, wenn mit der höher konzentrierten H_2O_2 -Lösung gearbeitet wurde. Die Selektivität für die Oxidation von **3** zu **1** und **4** sank dabei nur marginal von 88 auf 78%. Dieser Befund ist in Abbildung 36 näher dargestellt.

Eine Oxidation von **10** wurde unabhängig vom eingesetzten Katalysator und der Konzentration des Oxidationsmittels zu keiner Zeit beobachtet. Eine Reaktion von **9** wurde nur im Falle von Katalysator **E** beobachtet. Beim Einsatz von 60 Ma%-iger wässriger H_2O_2 -Lösung konnte nach 4 h die Bildung von **20** mit einer Selektivität von 67% bei einem Umsatz von 3% beobachtet werden.

Mit Ausnahme von Katalysator **N** waren die meisten bisher verwendeten Trägerkatalysatoren nicht geeignet, **3** selektiv zu **1** bzw. **4** zu oxidieren. Das Trägermaterial Titansilikalit ($TiSiO_4$, **D**) zeigte unter den Trägermaterialien die besten Ergebnisse bezüglich der Selektivität. Aus diesem Grund wurden nun Trägerkatalysatoren mit anderen Metallen als aktive Komponenten präpariert. Da zahlreiche Veröffentlichungen existieren, bei denen Ti als Aktivkomponente auf

silikatischen Trägermaterialien als Katalysator aufgebracht verwendet wird [90-99], wurde Ti ebenfalls erprobt.

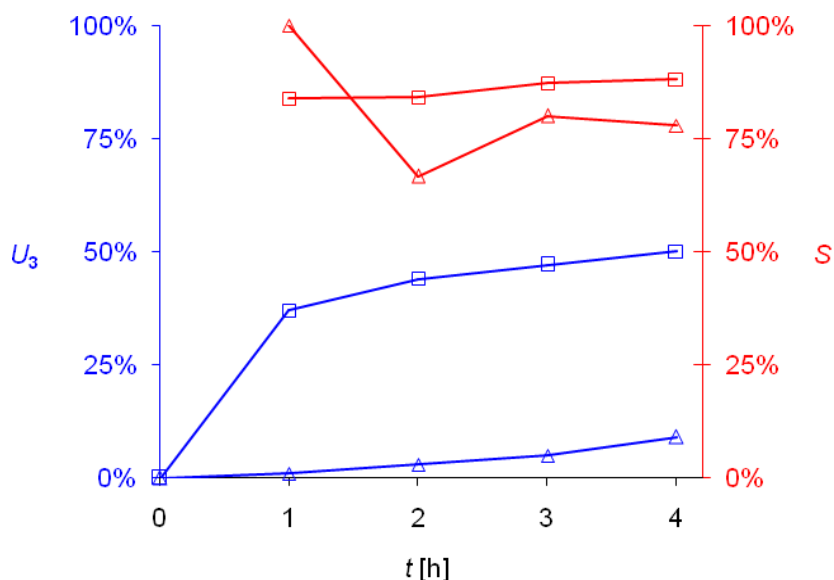
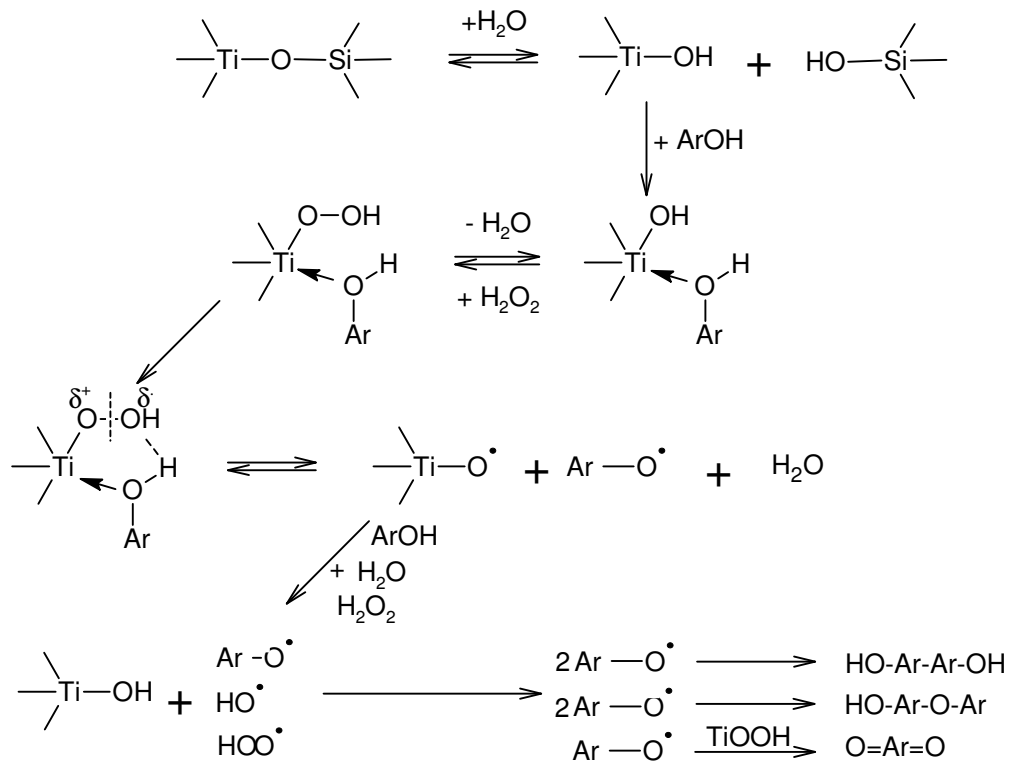


Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf von Umsatz und Selektivität für die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (**3**) mit Cu/TP in Abhängigkeit der H₂O₂-Konzentration (20 mmol 2,3,5-TMP; Lösungsmittel: 30 ml ACN; Katalysator: 250 mg N; □: 8,54 ml 35 Ma% H₂O₂; Δ: 4,74 ml 60 Ma% H₂O₂; T: 80 °C)

In der Literatur [94] wird ein Mechanismus für die Oxidation von Phenolen mit H₂O₂ beschrieben, bei dem Ti auf hydrophoben Silikaten als Katalysator eingesetzt wird. Bei diesem Mechanismus handelt es sich um einen Ein-Elektronen-Mechanismus, bei dem entweder ein H-Atom abstrahiert wird oder ein Elektronenübergang, gefolgt von einer Abspaltung von H⁺, stattfindet, wodurch Phenoxyradikale gebildet werden. Der vorgeschlagene Mechanismus (siehe Schema 14) beinhaltet zu Beginn die hydrolytische Spaltung von Ti-O-Si-Bindungen. Das Phenol kann vom frei gewordenen Ti komplex gebunden werden. In diesem Zustand kann durch Einwirkung des Oxidationsmittels H₂O₂ ein Ti-Peroxo-Komplex entstehen. Innerhalb des letztgenannten Komplexes kommt es zum Elektronentransfer, wodurch Phenoxyradikale gebildet werden. Das katalytische Zentrum Ti-OH wird durch Wasser, das Oxidationsmittel oder ein neues Molekül Phenol regeneriert, wobei erneut Phenoxyradikale, aber auch OH- und HO₂-Radikale gebildet werden können, die wiederum als Oxidationsmittel wirken. Die Rekombination zweier Phenoxyradikale führt zu C-C- bzw. C-O-geknüpften Dimeren des Phenols. Eine weitere Reaktion der Phenoxyradikale mit einem Ti-Peroxo-Komplex resultiert schließlich in der Bildung

des *p*-Benzochinons. Mit diesem Mechanismus wird neben der Bildung des gewünschten Zielproduktes auch die Entstehung von verschiedenen dimeren Produkten (Schema 10) erklärt.



Schema 14: Ti-assistierte Oxidation von Phenolen nach [94]

Im Zusammenhang mit der Herstellung heterogener Katalysatoren mit anderen Metallen als aktive Komponenten wurde auch eine neue Charge von Cu/TP unter Verwendung eines anderen Precursors hergestellt, so dass Cu/TP nun die Bezeichnung **R** trägt. Tabelle 22 gibt eine Übersicht über die neuen Trägerkatalysatoren.

Tabelle 22: Trägerkatalysatoren für die Oxidationsreaktionen mit 2,3,5-Trimethylphenol als Substrat^{a)}

Katalysator ^{a)}	Bezeichnung	Precursor	Träger
Titansilikalit	D	-	-
Pd/TP	E	Pd(AcO) ₂	TP
Cu/TP	R	Cu(AcO) ₂	TP
Co/TP	S	Co(NO ₃) ₂	TP
Co/Cu/TP	T	Cu(AcO) ₂ + Co(NO ₃) ₂	TP
Cu+Co/TP	U	Co(NO ₃) ₂	Cu/TP
Co+Cu/TP	V	Cu(AcO) ₂	Co/TP
Ti/TP	X	Ti(EtO) ₄	TP
Pd/TP	Y	Pd(AcO) ₂	TP

^{a)} Beladung der Katalysatoren **R-V,X, Y**: 5 Ma%

Die Untersuchungen wurden weiterhin hauptsächlich unter Verwendung von **3** durchgeführt. Aufgrund der schlechten Reaktivitäten der bisher verwendeten Katalysatoren beim Einsatz von **9** und **10** als Edukte in den Oxidationsreaktionen mit H_2O_2 als Oxidationsmittel wurde auf den weiteren Einsatz dieser Substrate verzichtet.

Der Abstand der Datenpunkte in den nachfolgend abgebildeten Umsatz-Selektivitäts-Diagrammen entspricht denen der Probenahme und beträgt für gewöhnlich 1 h.

Um die neuen Trägerkatalysatoren auf ihre prinzipielle Eignung als Katalysator in den beschriebenen Oxidationsreaktionen zu testen, wurden sie bei der Umsetzung von **3**, **2** und **1** eingesetzt. **2** wurde eingesetzt, da dies, wie der Literatur zu entnehmen ist [73, 120], gegenüber **3** eine deutlich erhöhte Reaktivität aufweist. Deshalb findet in den meisten Studien zur Oxidation von Trimethylphenol das 2,3,6-Isomer Anwendung. Da die Oxidationsreaktion meist über die Stufe des **1** hinaus zu **4** führt [113], wurde **1** ebenfalls als Edukt ausgewählt. Die Ergebnisse dieser Tests sind in den Abbildungen 37 und 38 abgebildet. Bei Zwischenversuchen wurde getestet, ob die bisherigen Untersuchungen auch mit weniger Oxidationsmittel zu reproduzierbaren Ergebnissen führen. Im Ergebnis dieser Untersuchungen wurde gefunden, dass die Oxidationsreaktionen auch mit deutlich weniger H_2O_2 auskommen. Daher wurde die Menge des Wasserstoffperoxides von 100 mmol auf 25 mmol reduziert. Gleichzeitig wurden die Massenkonzentrationen der verwendeten Lösungen auf 30 bzw. 50 Ma% geändert.

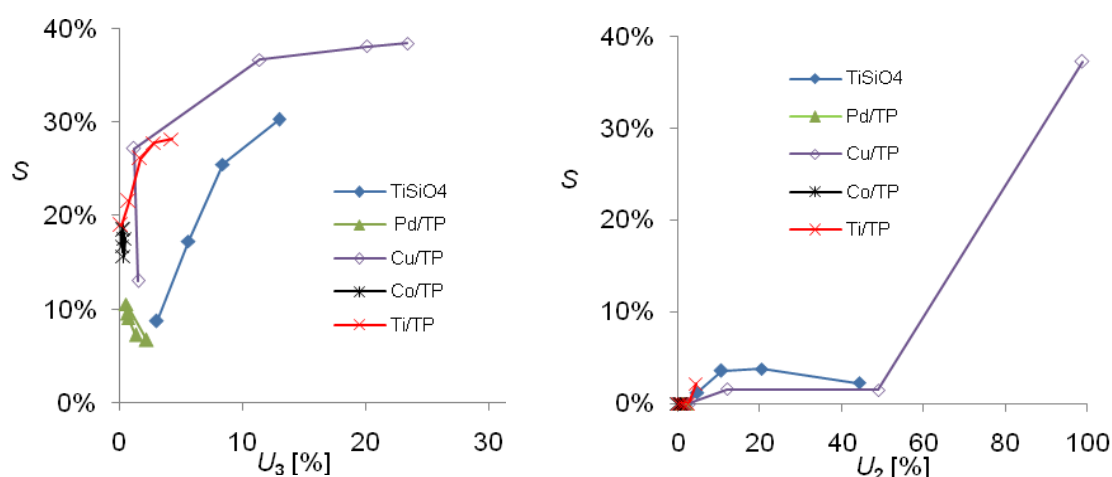


Abbildung 37: Umsatz-Selektivitäts-Diagramm für die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (**3**, links) und 2,3,6-Trimethylphenol (**2**, rechts) zu Trimethylhydrochinon bzw. Trimethylchinon für verschiedene Katalysatoren (2,3,5-TMP: 20 mmol; Lösungsmittel: 30 ml ACN; Katalysator: 50 mg; 2,3 ml 35 Ma% H_2O_2 ; T : 80 °C)

Der erste Datenpunkt in diesen und den entsprechenden nachfolgenden Abbildungen entspricht jeweils der Probe, die bei Erreichen der finalen Reaktionstemperatur genommen wurde. Blindversuche ohne die Zugabe eines Oxidationsmittels führten zu keinem messbaren Umsatz. Fehlten hingegen die Katalysatoren, so wurden nur Spuren der Zielprodukte **1** und **4** bei einem Umsatz der Substrate von <2% gefunden. Der Co-basierte Katalysator **S** scheint nur einen geringen Effekt auf die Reaktion zu haben, da die Produktzusammensetzung in Abbildung 37 ähnlich der der Blindversuche ohne Katalysator war. Bei der Anwesenheit von Katalysator **Y** kam es zu einer heftigen Zersetzung des Oxidationsmittels, welches damit für eine Reaktion mit den Substraten nicht mehr zur Verfügung stand. Dies äußerte sich in den sehr niedrigen Umsätzen selbst nach 4 h Reaktionszeit. Die besten und damit effektivsten Katalysatoren für die selektive Oxidation von 2,3,5-TMP zu TMHQ und TMQ waren in diesem Falle TiSiO₄ (**D**) und Cu/TP (**R**), wobei letztgenannter höhere Aktivitäten und Selektivitäten aufwies. Das Fehlen von TiO₂ im porösen Glas, welches als Trägermaterial für die anderen Metallkatalysatoren (**R**, **S** und **Y**) genutzt wurde, schien zu einem Reaktivitätsverlust dieser Katalysatoren gegenüber **D** zu führen. Die Selektivitätsentwicklung war zwar vergleichbar mit denen von **D** und **R**, jedoch waren die Umsätze deutlich geringer.

Durch den Herstellungsprozess von **X** (Ti/TP) ist mit hoher Sicherheit die komplette Oberfläche dieses Katalysators mit reinem TiO₂ belegt. Somit treten hier keine Mischoxide auf, wie sie bei TiSiO₄ vorkommen, oder deren Oberflächenkonzentration ist sehr gering. **R** konnte beim Einsatz von **2** als Substrat als einziger Katalysator einen Umsatz von >45% bewirken. Bei einem direkten Vergleich von **3** und **2** in Abbildung 37 kann die erhöhte Reaktivität von **2**, wie sie in der Literatur erwähnt wird, bestätigt werden.

Die Oxidation von **1** mit wässriger H₂O₂-Lösung unter ähnlichen Bedingungen führte zu quantitativen Umsätzen mit den Ti-haltigen Katalysatoren **D** und **X** bei sehr hohen Selektivitäten zum Chinon (Abbildung 38). Mit diesen Katalysatoren ist also das Hauptprodukt der Oxidation der verwendeten Trimethylphenole nicht **1**, sondern **4**. Als Nebenprodukt wurde mit Hilfe von GC-MS-Analysen der Diphenylether **D4** (Schema 10) identifiziert.

Der Katalysator **S** (Co/TP) zeigte geringere Umsätze bei Selektivitäten im Bereich um 90%. Bereits bei Erreichen der Reaktionstemperatur war sämtliches TMHQ bei der Verwendung von **R** als Katalysator umgesetzt. In der Folge der Reaktion kam es jedoch zu einer Abnahme der Selektivität.

Es bleibt festzuhalten, dass unter den Katalysatoren aus Tabelle 22 **R** mit Abstand derjenige mit der höchsten Aktivität und der höchsten Selektivität bei der Oxidation der Trimethylphenole war.

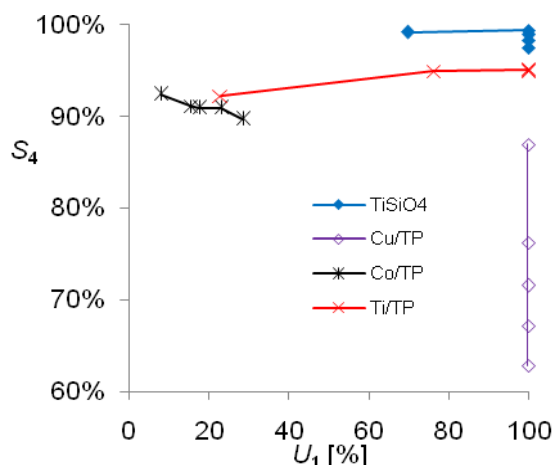


Abbildung 38: Umsatz-Selektivitäts-Diagramm für die Oxidation von Trimethylhydrochinon (TMHQ) zu Trimethylchinon für verschiedene Katalysatoren (TMHQ: 10 mmol; Lösungsmittel: 30 ml ACN; Katalysator: 50 mg; 2,3 ml 35 Ma% H₂O₂; T: 80 °C)

Da CuCl₂ bisher interessante Ergebnisse bezüglich Aktivität und Selektivität in der Oxidation von methylierten Aromaten gezeigt hatte, jedoch als homogener Katalysator nur schwer vom Reaktionsgemisch zu trennen ist, wurde CuCl₂ mittels Nassimprägnierverfahren auf den Träger TRISOPERL® aufgetragen. Der daraus resultierende Trägerkatalysator **W**(CuCl₂/TP) mit einer Cu-Beladung von 5 Ma% zeichnet sich dadurch aus, dass er nicht calciniert wurde, die aktive Komponente also nicht fest auf dem Träger fixiert wurde. Da **W** jedoch als heterogener Katalysator eingesetzt werden sollte, musste als Lösungsmittel unpolares *n*-Heptan verwendet werden, um CuCl₂ nicht vom Träger herunterzulösen. 50 mg **W** wurde mit 20 mmol **3** und 2,3 ml 35 Ma%-iger H₂O₂-Lösung in der Oxidationsreaktion eingesetzt. Der erreichte Umsatz lag bei Werten um 15% und auch die erreichte Selektivität zu den Zielprodukten **1** und **4** überstieg die 15%-Marke nicht. Da sich der feste Katalysator im unteren Bereich der Reaktionslösung befand und sich die wässrige H₂O₂-Lösung aufgrund ihrer im Vergleich zu *n*-Heptan größeren Dichte ebenfalls dort ansammelte, war zu erwarten, dass sich das Kupferchlorid in dem wässrigen System löste. Da die Edukte und Produkte jedoch eher in der unpolaren organischen Phase gelöst werden, konnte der limitierte Massentransport durch die Phasengrenze zwischen Wasser und *n*-Heptan als Grund für die niedrigen Umsätze angenommen werden.

An dieser Stelle soll erwähnt sein, dass die Trägerkatalysatoren **R**, **S**, **X** und **W** eingesetzt wurden, um die Eignung von *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) als alternatives Oxidationsmittel zu testen. Dazu wurden jeweils 50 mg eines Katalysators für die Umsetzung von 20 mmol **3** mit 3,46 ml 70 Ma%-iger wässriger TBHP-Lösung in 30 ml ACN bzw. *n*-Heptan (bei Einsatz von **W**) eingesetzt.

In Blindversuchen ohne Katalysator wurde beobachtet, dass ein Umsatz von etwa 20% bei Selektivitäten zu den Zielprodukten von <5% auftritt. Der Einsatz von **S** und **X** änderte an diesen Werten nichts. Wurde hingegen **R** als Katalysator eingesetzt, so steigt der Umsatz auf etwa 90% an, während die Selektivität nur Werte von knapp 25% erreichte. **W** erreichte mit 85% ebenfalls sehr hohe Umsätze, bleibt aber mit einer maximalen Selektivität von 15% hinter denen von **R** zurück. Insgesamt ist der Einsatz von TBHP als Oxidationsmittel damit als ungünstig für den Verlauf der Oxidation von methylierten Aromaten anzusehen.

In Anlehnung an Schmöger [131] und Stolle et al. [132] wurde untersucht, inwieweit die Beschichtung des Trägers TRISOPERL® mit zwei Aktivkomponenten die Oxidationsreaktion beeinflusst. Dazu wurden Trägerkatalysatoren mit jeweils 5 Ma% Cu und Co hergestellt. Dabei wurde die Reihenfolge variiert. Tabelle 22 gibt einen Überblick über diese Katalysatoren inklusive der verwendeten Precursorverbindungen.

Im Fall von Katalysator **T** wurden beide Aktivkomponenten gleichzeitig aufgetragen, bei **U** und **V** jeweils erst ein Metall, gefolgt von einem Calciniierungsschritt und dann das zweite Metall, worauf wiederum ein Calciniierungsschritt folgte. Die Katalysatoren **U** und **V** unterscheiden sich von den anderen für diese Untersuchung eingesetzten Katalysatoren, da sie zweimal thermisch behandelt wurden.

In Abbildung 39 sind die Ergebnisse dieser Experimente dargestellt. Bei diesen Versuchen wurden Wasserstoffperoxidlösungen mit zwei verschiedenen Massenkonzentrationen verwendet. Die Gesamtmasse an H₂O₂ war jedoch gleich, was einen Vergleich der Daten ermöglicht. Beim Betrachten der Ergebnisse fällt auf, dass kein synergistischer Effekt zwischen Co und Cu vorliegt. Weiterhin ist deutlich zu erkennen, dass alle drei Mischkatalysatoren sowohl in Bezug auf den Umsatz als auch auf die Selektivität hinter **R** zurückblieben, jedoch durchweg höhere Umsätze im Vergleich zu **S** aufwiesen. Im Hinblick auf die Reihenfolge der Beschichtung ist festzuhalten, dass der Mischkatalysator, bei dem Cu zuletzt aufgetragen wurde (**V**), einen ähnlichen Kurvenverlauf beschreibt wie **R** und gleichzeitig die zweitbesten Ergebnisse bezüglich Umsatz und Selektivität lieferte. Wurde Cu bereits vor Co auf den Träger aufgebracht (**U**), so stieg der Umsatz etwa im gleichen Maße an wie bei **V**, jedoch war dies mit erheblichen Selektivitätseinbußen verbunden. Das gleichzeitige Auftragen der beiden Metalle liefert einen Katalysator (**T**), der unter den hier untersuchten das schlechteste Umsatz-Selektivitäts-Verhalten aufwies. Die Reihenfolge der Beschichtung hatte einen Einfluss auf das Umsatz- und Selektivitätsverhalten der Katalysatoren. Dies steht im Widerspruch zu Ergebnissen von

Schmöger [131], bei denen kein derartiger Effekt aufgetreten war. Bei diesen Untersuchungen ging es allerdings um Hydrierungsreaktionen mit anderen Metallen.

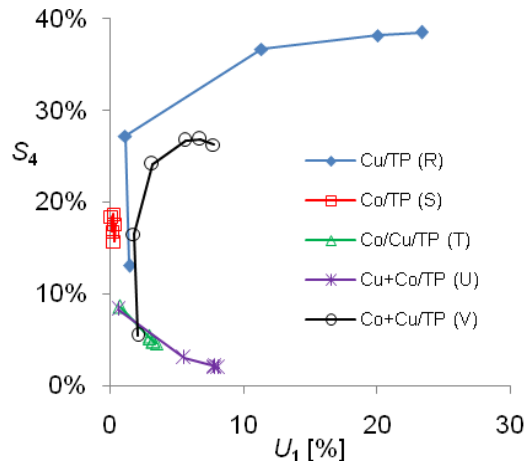


Abbildung 39: Umsatz-Selektivitäts-Diagramm für die Oxidation von Trimethylhydrochinon zu Trimethylchinon für Cu-Co-Mischkatalysatoren (TMHQ: 10 mmol; Lösungsmittel: 30 ml ACN; Katalysator: 50 mg; **R** und **S**: 2,3 ml 35 Ma% H₂O₂; **T**, **U** und **V**: 1,62 ml 50 Ma% H₂O₂; T: 80 °C)

Aus diesen Ergebnissen kann man schlussfolgern, dass einerseits Cu als Aktivkomponente die besten Aktivitäten aufweist, und andererseits, dass sich eine Beschichtung mit 2 Metallen in diesem Fall negativ auf den Reaktionsverlauf auswirkt.

Die Mischmetallkatalysatoren **T**, **U** und **V** sowie die Katalysatoren **W** und **R** wurden mittels ICP-OES auf ihren Metallgehalt untersucht. Dazu wurden sowohl die calcinierten Katalysatoren wie auch die uncalcinierten Katalysatoren untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass in fast allen Fällen ein Minderbefund vorliegt. Dies könnte primär am Herstellungsprozess liegen. Während des Imprägnierverfahrens lagerte sich nicht die gesamte Menge der Precursorverbindung am Trägermaterial ab, sondern verblieb zum Teil an der Gefäßwand. Besonders auffällig war dies bei **W**. Diese Minderbeladung war vermutlich mit dafür verantwortlich, dass dieser Katalysator solch geringe Aktivitäten aufwies.

Weiterhin fiel der extreme Unterschied zwischen Katalysator **T** und dessen uncalciniertes Vorstadium auf. Eine Erklärung für diesen Unterschied und vor allem für den Anstieg der Gehalte von Cu durch den Calciniierungsschritt fehlt bislang.

Tabelle 23: Beladungen der Mischkatalysatoren ermittelt mit ICP-OES ^{a)}

Bezeichnung	Katalysator		Beladung Cu	Beladung Co
	Status ^{b)}		[Ma%]	[Ma%]
R	v.d.C.		4,35	-
R	n.d.C.		4,05	-
W	v.d.C.		2,20	-
T	v.d.C.		2,75	2,75
T	n.d.C.		4,55	4,75
U	v.d.C.		3,45	3,75
U	n.d.C.		4,05	5,05
V	v.d.C.		4,65	4,45
V	n.d.C.		3,60	3,90

^{a)} die theoretische Beladung der Katalysatoren beträgt 5 Ma% (je Metall), die Genauigkeit der Untersuchungen beträgt 10% des Messwertes

^{b)} v.d.C. = vor dem Calcinieren, n.d.C. = nach dem Calcinieren.

Nach Untersuchungen zur Beladung der Katalysatoren wurde die chemische Zusammensetzung der Oberfläche mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) untersucht. Aus Untersuchungen von Schmöger [131] ist bekannt, dass das Trägermaterial TRISOPERL[®] fast vollständig aus SiO₂ besteht und Verunreinigungen durch Natrium oder Bor durch XPS auf der Oberfläche nicht nachgewiesen werden konnten. Mit XPS können verschiedene Oxidationszustände der Metalle auf den Oberflächen der hergestellten Katalysatoren ermittelt werden. Da die Unterschiede der Bindungsenergien (E_B) unterschiedlicher Oxidationszustände sehr gering sind, erfolgen der Vergleich und die Auswertung über einen Vergleich der Katalysatoren vor und nach der Calcinierung bzw. nach der Reaktion. Abbildung 40 zeigt beispielhaft die XPS-Spektren von **U** vor und nach dem Calcinieren bzw. nach dem Einsatz in der Oxidation von **3**.

In den XPS-Spektren treten im Bereich von 920-980 eV mindestens zwei Peaks auf, was charakteristisch für Kupfer ist [133-136]. Ebenso treten im Bereich von 760-820 eV zwei Peaks auf, was wiederum charakteristisch für Cobalt ist [137, 138]. Die Kurven für die Katalysatoren nach der Reaktion sind sehr flach. Dies liegt zum einen daran, dass durch das Rühren während der Reaktion die Katalysatoren stark abgerieben wurden bzw. das Trägermaterial brach und somit die Oberflächenkonzentration der Metallspezies sank. Zum anderen wurden die abfiltrierten Katalysatoren nur leicht mit Ethanol gewaschen. Organische Ablagerungen durch Reaktionsprodukte (vor allem Dimere) sorgten wahrscheinlich für eine Abdeckung der Metallspezies und somit für eine Abnahme der Intensität. Die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen sind in Tabelle 24 zusammengefasst. Die Resultate der XPS-Untersuchungen

zeigen, dass es durch das Calcinieren bei den Katalysatoren **T**, **U** und **V** zur Änderung des Oxidationszustandes kam, was sich im Absinken der Bindungsenergien äußert.

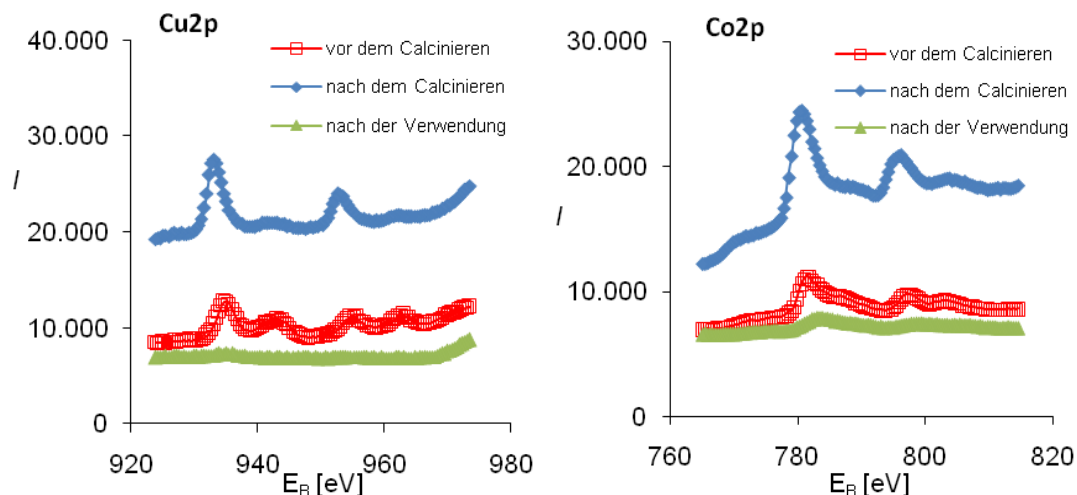


Abbildung 40: XPS-Spektren von **U** für Cu2p (links) bzw. Co2p (rechts) vor und nach der Calcinierung bzw. nach der Reaktion (Substrat: 20 mmol 2,3,5-Trimethylphenol (**3**); Lösungsmittel: 30 ml ACN; Katalysator: 50 mg **U**; 1,62 ml 50 Ma% H₂O₂; T: 80 °C, t: 4 h)

Da diese Peaks zu kleineren Bindungsenergien verschoben werden, kann man schlussfolgern, dass die Oxidationsstufen beider Metalle kleiner werden. Da der Calcinierungsschritt unter oxidativen Bedingungen (Anwesenheit von Luftsauerstoff) stattfand, ist eigentlich davon auszugehen, dass als Endprodukte Metalloxide vorlagen, die die entsprechenden hohen Oxidationsstufen aufwiesen. Da jedoch bei den drei beobachteten Katalysatoren auf ein und demselben Träger sowohl Kupfer als auch Cobalt vorliegen, kann es zur Bildung von Intermetallverbindungen kommen, in denen die Oxidationsstufe eher gegen Null läuft. Liegt nur Kupfer auf dem Träger vor, so erfolgt die Verschiebung zu größeren Bindungsenergien, wie am Beispiel vom **R** zu erkennen ist.

Unter den stärker oxidativen Bedingungen während der Reaktion erfolgte bei den Katalysatoren **T**, **U** und **V** eine Verschiebung zu größeren Bindungsenergien. Dies lässt den Schluss zu, dass sowohl Cu als auch Co während der Reaktion zu größeren Oxidationsstufen hin oxidiert wurden.

Darüber hinaus lässt sich aus den Ergebnissen in Tabelle 24 ableiten, dass die Reihenfolge der Beschichtung keinen Einfluss auf die Oxidationsstufe der Metalle nach dem Calcinieren bzw. nach der Reaktion hat. Wird erst Cu, gefolgt von Co (**U**), aufgetragen bzw. umgekehrt (**V**), so liegen die Bindungsenergien im Peakmaximum sowohl für Cu als auch für Co sehr dicht beieinander. Nur in dem Fall, in dem beide Metalle gleichzeitig aufgetragen wurden (**T**), lagen die Werte nach der Reaktion bei kleineren Bindungsenergien, was auf die Bildung stabilerer

Intermetallverbindungen schließen lässt. Dies könnte der Grund dafür sein, dass **T** unter den Mischmetallkatalysatoren das schlechteste Umsatz-Selektivitäts-Verhalten aufweist.

Tabelle 24: XPS-Auswertung für verschiedene Trägerkatalysatoren^{a)}

Katalysator		Bindungsenergie [eV]			
Bezeichnung	Status ^{b)}	Co 2p		Cu 2p	
R	v.d.C.			932,8	952,8
R	n.d.C.			933,6	953,2
T	v.d.C.	785,4	799,4	936,4	958,0
T	n.d.C.	780,6	796,2	932,8	952,8
T	n.d.V.	780,6	796,6	933,6	953,6
U	v.d.C.	781,8	798,2	936,0	955,2
U	n.d.C.	780,6	795,8	933,2	953,2
U	n.d.V.	783,8	799,0	936,4	956,0
V	v.d.C.	781,0	-	934,4	953,6
V	n.d.C.	781,0	-	932,8	952,8
V	n.d.V.	781,4	798,2	935,6	955,2

^{a)}Reaktionsbedingungen: Substrat: 20 mmol 2,3,5-Trimethylphenol; Lösungsmittel: 30 ml ACN; Katalysator: 50 mg; 1,62 ml 50 Ma% H₂O₂; T: 80 °C, t: 4 h

^{b)} v.d.C. = vor dem Calcinieren, n.d.C. = nach dem Calcinieren, n.d.V. = nach der Verwendung

Die für die Oxidationsreaktionen verwendeten Phenole weisen eine geringe Polarität auf und sind folglich in wässrigen Medien nur schlecht löslich. Um den Einfluss des Lösungsmittels zu bestimmen, wurden drei verschiedene Lösungsmittel in der Oxidation von **3** mit Katalysator **R** getestet. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 41 dargestellt.

Acetonitril zeigte für die Substrate und die meisten Produkte die beste Löslichkeit, folglich erzielte dieses Lösungsmittel das beste Ergebnis. Weiterhin ist es sehr gut mit Wasser und wässrigen Lösungen mischbar. Dadurch kommt es zu einer optimalen Durchmischung von Substraten, Katalysatoren und dem Oxidationsmittel. Bei der Verwendung des unpolaren Ethylacetats kommt es dagegen zu einer Ausbildung eines Zweiphasensystems, wobei das Substrat in der oberen organischen Phase gelöst ist und das Oxidationsmittel und der Katalysator in der unteren wässrigen Phase vorliegen. Somit kommt es nur an der Phasengrenze zur Reaktion, wodurch der Massentransport immens limitiert ist. Durch intensives Rühren wurde dieses Problem zum Teil umgangen. Wird Wasser als Lösungsmittel verwendet, so löst sich das Substrat nicht vollständig und schwimmt auf der Lösung auf. Bei der gewählten Reaktionstemperatur von 80 °C kommt es zur Sublimation des Phenols und zur Ablagerung im Kondensationssystem. Die kurze Strecke des Kondensationssystems des Mehrfachreaktors reicht

nicht aus, um das abgelagerte Phenol wie bei den Versuchen zur Oxidation mit Luft oder Sauerstoff mithilfe eines leichtsiedenden Lösungsmittels in die Reaktionslösung zurückzuspülen. Die dargestellten Umsatzdaten mit Wasser als Lösungsmittel sind demnach aufgrund von Verlusten von **3** nicht repräsentativ.

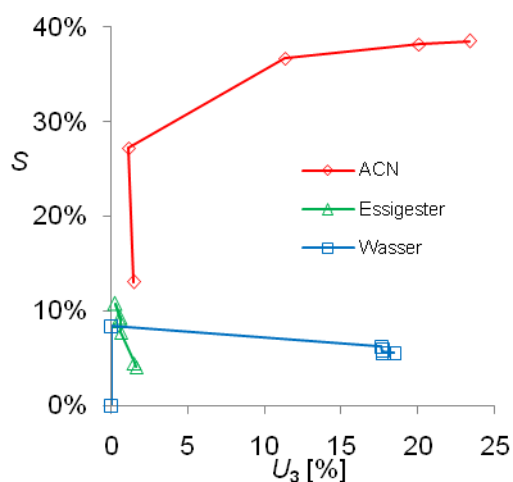


Abbildung 41: Umsatz-Selektivitäts-Diagramm für die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, **3**) zu Trimethylhydrochinon bzw. Trimethylchinon für verschiedene Lösungsmittel (2,3,5-TMP: 20 mmol; Lösungsmittel: 30 ml; Katalysator: 50 mg Cu/TP (**R**); 2,3 ml 35 Ma% H₂O₂; T: 80 °C)

Der umsatzfördernde und selektivitätssteigernde Effekt der von Cu auf die Oxidation von **3** wurde durch die obigen Resultate (Abbildung 37) belegt. Daraus ergab sich die Fragestellung, ob sich die Zugabe von Cu-Salzen zu den Trägerkatalysatoren durch synergistische Effekte positiv auf den Verlauf der Reaktion auswirkt. Daher wurden Oxidationsreaktionen, bei denen neben den TP-geträgerten Katalysatoren **R**, **S** und **X** auch 1 mmol CuCl₂ als Cokatalysator zugegeben wurde, durchgeführt. Abbildung 42 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen. Zum besseren Vergleich sind die Daten der Versuche, in denen nur die Trägerkatalysatoren eingesetzt wurden, auch dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die Umsätze und Selektivitäten bei Anwesenheit von 5 mol% CuCl₂ unabhängig vom eingesetzten Trägerkatalysator waren. Die Unterschiede der Trägerkatalysatoren bezüglich Umsatz und Selektivität beim Einsatz ohne den Cokatalysator CuCl₂ waren nicht wiederzufinden. Selbst die Reaktionszeit hatte nur einen sehr geringen Einfluss.

Wie bereits bei den bisherigen Versuchen mit CuCl₂ als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel war auch die Reaktion in Anwesenheit von Trägerkatalysatoren

stöchiometrisch und lieferte neben **1** und **4** als Hauptnebenprodukt **15**. Im späteren Verlauf der Untersuchungen wurden weitere Untersuchungen in Bezug auf die Reaktion nach Schema 12 angestellt.

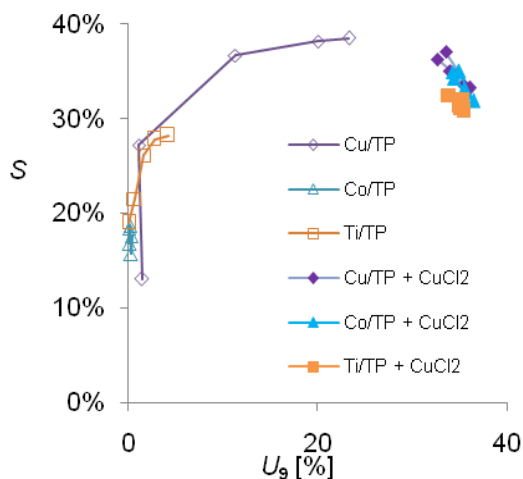


Abbildung 42: Umsatz-Selektivitäts-Diagramm für die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, **3**) zu Trimethylhydrochinon bzw. Trimethylchinon für verschiedene Trägerkatalysatoren unter Zugabe von CuCl_2 als Cokatalysator (2,3,5-TMP: 20 mmol; Lösungsmittel: 30 ml ACN; Katalysator: 50 mg + 1 mmol CuCl_2 ; 2,3 ml 35 Ma% H_2O_2 ; T: 80 °C)

In Anbetracht der Ergebnisse, welche in Abbildung 42 präsentiert werden, wurde die Eignung verschiedener Metallchloride (MCl_n) in Hinblick auf die Bildung von **1** und **4** im nächsten Abschnitt erforscht. Da die Reaktion des Cokatalysators CuCl_2 unabhängig vom eingesetzten Trägerkatalysator war, wurden die Metallchloride ohne jeglichen Trägerkatalysator eingesetzt. Für diese Experimente wurden sowohl Hauptgruppen- wie auch Nebengruppenmetallchloride in einer Menge von 1 mol% des Substrates eingesetzt. Die Resultate sind in Abbildung 43 dargestellt und indizieren, dass vor allem die Chloride der Nebengruppenmetalle Cu, Fe und Ru die Fähigkeit aufweisen, das Substrat **3** in einem annehmbaren Umfang umzusetzen.

Die Umsätze erreichten nach 4 h Reaktionszeit Maximalwerte um 45%. Der Verlauf der Reaktion war relativ langsam, wie an den geringen Unterschieden zwischen den Umsatzwerten bei 2 und 4 h zu erkennen ist. Einzig CuCl zeigte deutliche Differenzen, die zu einem höheren Umsatz führten. Allerdings wurden im Fall von CuCl 10 mmol ($\hat{=}$ 50 mol%) eingesetzt.

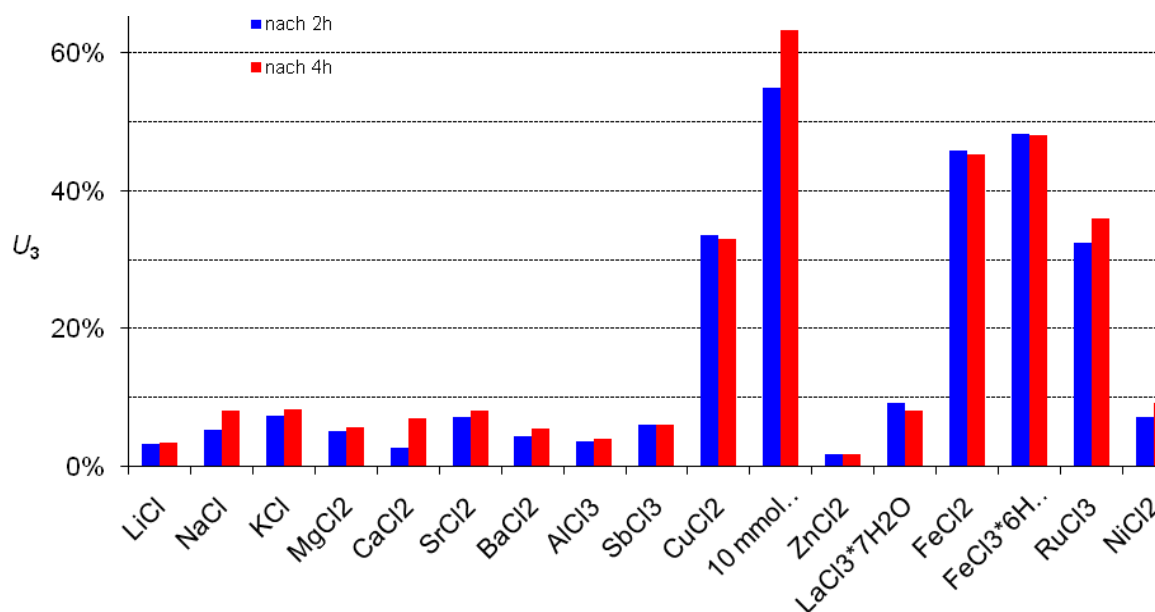
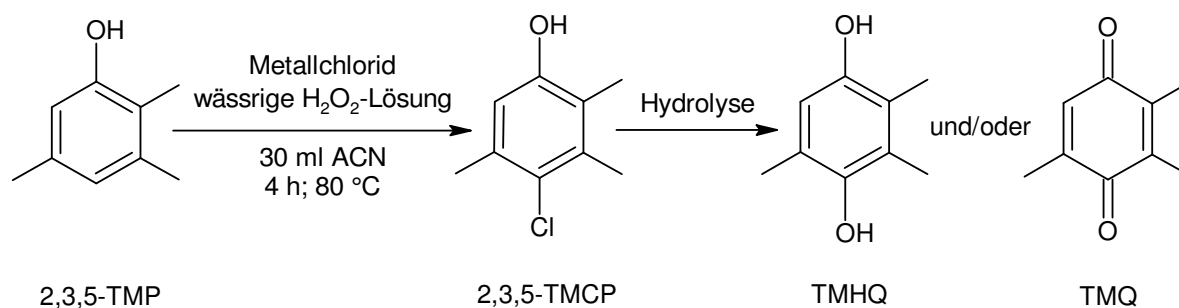


Abbildung 43: Einfluss von Metallchloriden auf den Umsatz von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, **3**) für die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol zu Trimethylhydrochinon bzw. Trimethylchinon (2,3,5-TMP: 20 mmol; Lösungsmittel: 30 ml ACN; Katalysator: 1 mol%MCl_n; 1,62 ml 50 Ma% H₂O₂; T: 80 °C)

In Anbetracht der Selektivität muss erwähnt werden, dass neben der Bildung der Zielprodukte und Dimere (Schema 10) auch beachtliche Mengen des chlorierten Produktes **15** (siehe Schema 15) während der Reaktion gebildet werden, wenn Metallchloride in der Reaktionslösung zugegen sind. Diese können jedoch nach [112, 128] zu den Zielprodukten hydrolysiert bzw. oxidiert werden.



Schema 15: Bildung von Trimethylhydrochinon (TMHQ, **1**) und/oder Trimethylchinon (TMQ, **4**) aus 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, **3**) über 4-Chlor-2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMCP, **15**)

Vor allem in Fällen, in denen das eingesetzte Oxidationsmittel nicht imstande ist, den Metallkatalysator zu re-oxidieren, wird **15** im Verlauf der Reaktion angesammelt und entsteht

bezüglich der Metallchloride in stöchiometrischer Menge. Neben der Re-Oxidation der Metallkatalysatoren ist die Hydrolyse dieses chlorierten Intermediates ein entscheidender Teil dieser Reaktion. Selbst im Falle einer unvollständigen Hydrolyse von **15** bleibt die Reaktion in Bezug auf die Metallchloride stöchiometrisch, so dass Chlorid in der durchgeführten Reaktion nicht recycelt werden kann.

Die Oxidation von **3** mit Metallchloriden als Katalysatoren wurde deshalb in Hinblick auf zwei Gesichtspunkte weiter untersucht:

- 1) die Re-Oxidation der Metallchloride und
- 2) die Hydrolyse von **15** zu den Zielprodukten.

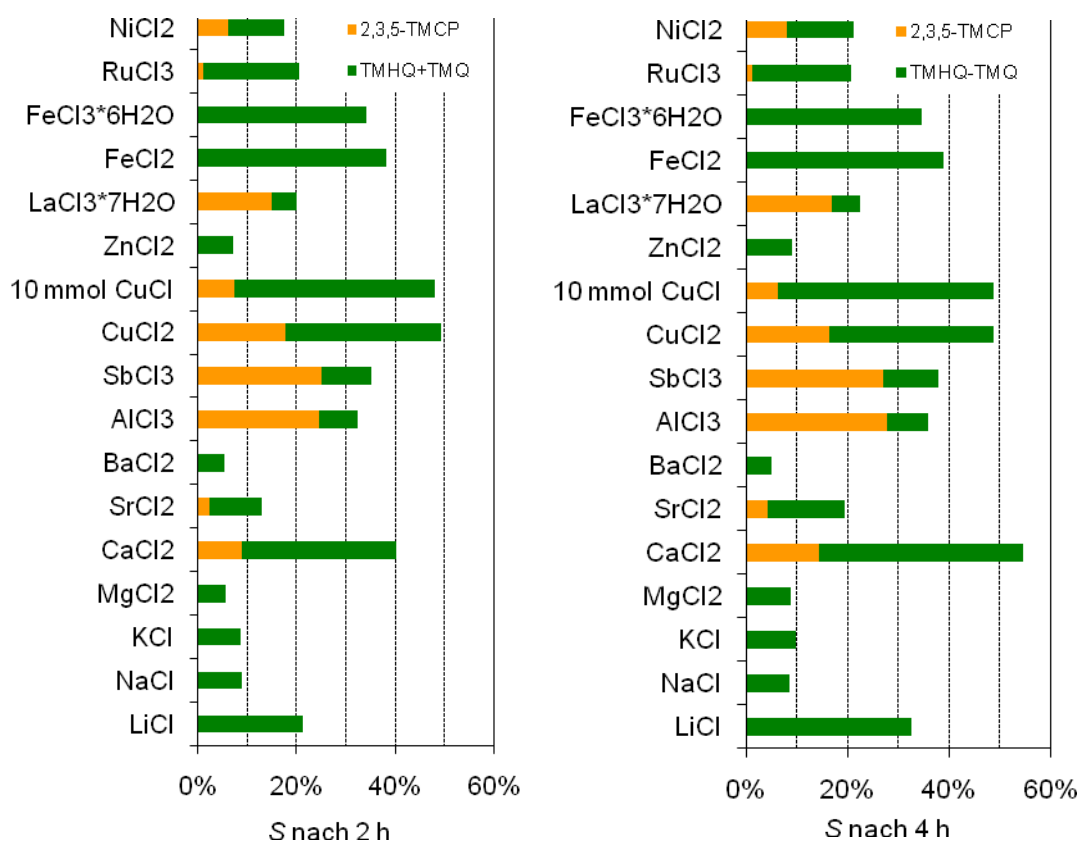


Abbildung 44: Einfluss von Metallchloriden auf die Selektivität zu Trimethylhydrochinon (TMHQ, **1**) bzw. Trimethylchinon (TMQ, **4**) und 4-Chlor-2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMCP, **15**) bei der Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, **3**) nach 2 h (links) bzw. 4 h (rechts) (2,3,5-TMP: 20 mmol; Lösungsmittel: 30 ml ACN; Katalysator: 1 mol% MCl_n; 1,62 ml 50 Ma% H₂O₂; T: 80 °C)

Die Verwendung von 5 mol% Metallchlorid in der Reaktion von **3** resultierte in sehr unterschiedlichem Verhalten bezüglich der Selektivitäten zu den Zielprodukten (**1** und **4**), dem

Intermediat (**15**) und anderen Nebenprodukten (vor allem Dimere). Die Daten dazu sind in Abbildung 44 abgebildet.

Alle Katalysatoren zeigen summierte Selektivitäten zu den Zielprodukten **1** und **4** und dem Intermediat **15** von <60%, die Produktverteilung ist dabei sehr unterschiedlich. Während beim Einsatz der Alkalimetallchloride, BaCl_2 und den Fe(II)- und Fe(III)-chloriden nur die Zielprodukte gebildet wurden, entstand beim Einsatz der anderen Chloride eine nennenswerte Menge des Intermediats **15**. Vergleicht man die Selektivitäten nach 2 und 4 h Reaktionszeit, so fällt auf, dass die Selektivität lediglich im Fall von LiCl und CaCl_2 anstieg. In allen anderen Fällen bleibt die betrachtete Produktverteilung unabhängig von der Reaktionszeit in etwa gleich, was entweder daran liegt, dass das Oxidationsmittel aufgebraucht wurde (durch Oxidation von **1** zu **4**) oder die Verfügbarkeit von Hydroxidionen zu gering war (Hydrolyse von **15** zu **1**). Beim Betrachten der Gesamtproduktverteilung fiel auf, dass zum Teil erhebliche Mengen an unerwünschten Nebenprodukten gebildet wurden. Diese Nebenprodukte waren entweder chloriert oder an einer Methylgruppe oxidiert; dies trat besonders bei der Verwendung von starken Lewis-Säuren (AlCl_3 , SbCl_3 , ZnCl_2 , FeCl_n) als Katalysator auf. Demnach waren in diesen Fällen Reaktionspfade präsent, die für die meisten anderen untersuchten Metallchloride nicht zugänglich waren.

Neben dem Einfluss von Metallchloriden im Allgemeinen wurde das Vermögen ausgewählter Cu-Salze, selektiv die Zielprodukte zu bilden, untersucht. Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 45 präsentiert.

Die Reaktionen wurden für den Fall, dass das Anion von Chlorid verschieden war, mit 1 mol% Cu-Salz und 1 mol% NaCl durchgeführt. Die Zugabe des Natriumchlorids diente dazu, den Katalysator „Kupfer(II)-chlorid“ in situ herzustellen. Die Ergebnisse zeigen, dass mit Ausnahme von CuCl , welches in einer Menge von 50 mol% eingesetzt wurde, alle Katalysatoren unabhängig vom verwendeten Anion ein ähnliches Verhalten zeigten und Umsätze von 20-30% erzielten. Dabei war der Anstieg im Zeitraum von 2-4 h Reaktionszeit nicht signifikant.

Alle Katalysatoren zeigten primär die Bildung der Zielprodukte, jedoch überstieg die Summe der Selektivitäten zu den Zielprodukten und des Intermediats nie die 50%-Marke. Der Umsatz in Anwesenheit von CuCl war wiederum erhöht, doch dies ist abermals auf den Einsatz einer größeren Stoffmenge zurückzuführen. Immerhin wurde eine 50-fach größere Menge eingesetzt, wobei der Umsatz nur auf den etwa doppelten Wert stieg.

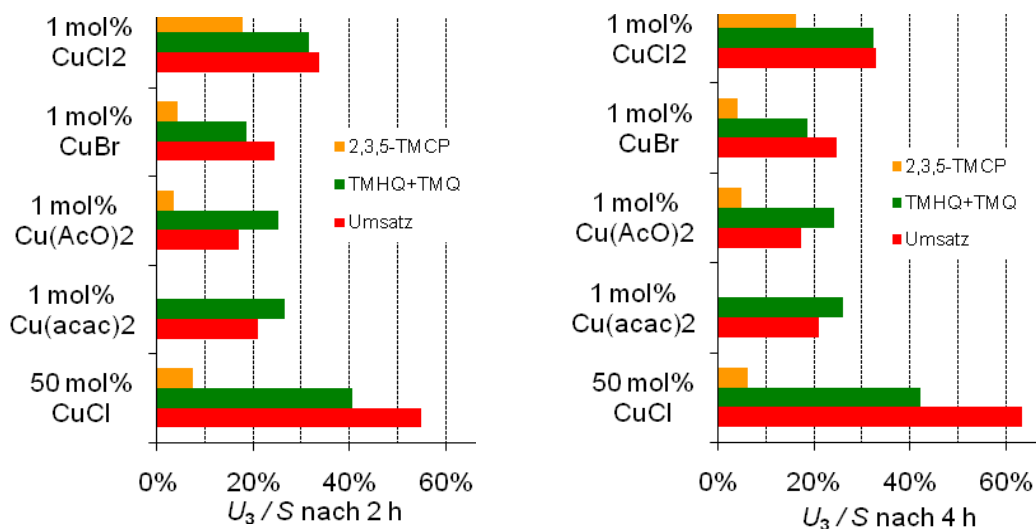


Abbildung 45: H7 Einfluss von verschiedenen Kupfersalzen auf den Umsatz von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, **3**) und die Selektivität zu Trimethylhydrochinon (TMHQ,**1**) bzw. Trimethylchinon (TMQ, **4**) und 4-Chlor-2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMCP, **15**) bei der Oxidation von 2,3,5-TMP nach 2 bzw. 4 h (2,3,5-TMP: 20 mmol; Lösungsmittel: 30 ml ACN; Katalysator: 1 bzw. 50 mol% Cu-Salz + 1 mol% NaCl; 1,62 ml 50 Ma% H₂O₂; T: 80 °C)

In der Literatur [113] wird erwähnt, dass die schrittweise Zugabe des Substrates zur Reaktionsmischung einen selektivitätssteigernden Einfluss auf die Ausbeute an Zielprodukt hat. Die Reaktion von 20 mmol **3** mit 1,62 ml 60 Ma%-iger wässriger Wasserstoffperoxidlösung unter Zusatz von 1 mol% CuCl₂ wurde daher genutzt, um den Einfluss verschiedener Zugabemöglichkeiten zu untersuchen. Weder die portionsweise Zugabe des Substrates zur Oxidationslösung noch die Zugabe der Oxidationslösung zum Substrat oder die stündliche Zugabe des Katalysators in vier gleichen Teilen zeigte einen Effekt auf die Reaktion. Letztgenannte Vorgehensweise zeigte in den vorangegangenen Untersuchungen mit Sauerstoff als Oxidationsmittel ebenfalls keinen signifikanten Effekt (siehe Abbildung 29).

Abbildungen 44 und 47 zeigen einen Unterschied im Umsatz-Selektivitäts-Verhalten bei Eisenverbindungen mit unterschiedlichen Oxidationsstufen. Die Ergebnisse der Fe-Salze sind aufgrund der sehr niedrigen Selektivität zu **15** interessant. Neben einigen Cu-Salzen wurden daher auch unterschiedliche Fe-Salze auf ihren Einfluss bezüglich der Oxidation von **3** mit H₂O₂ untersucht. Die Ergebnisse der Experimente mit diesen Fe-Salzen sind in Abbildung 46 zusammengestellt.

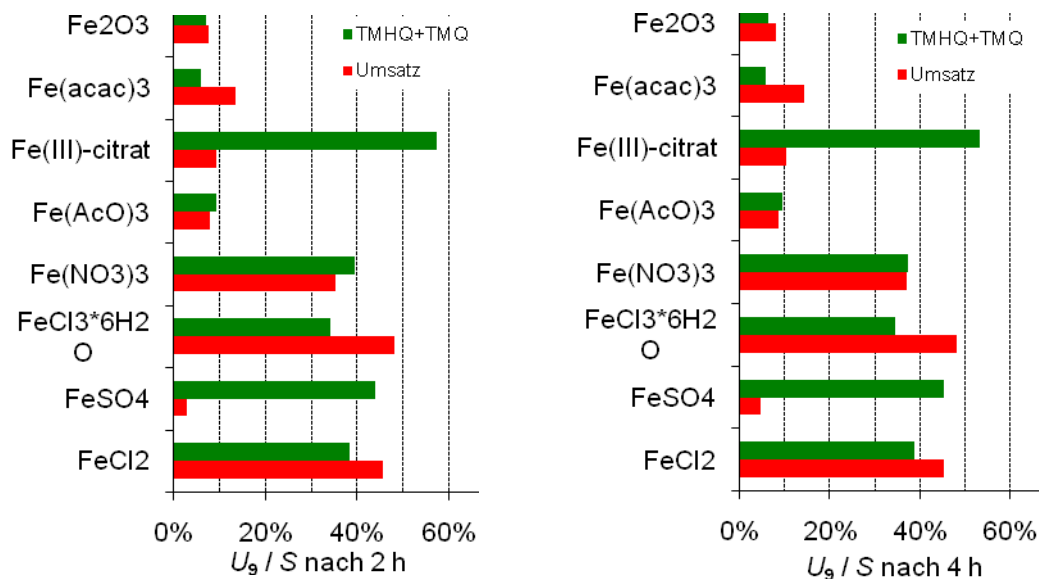
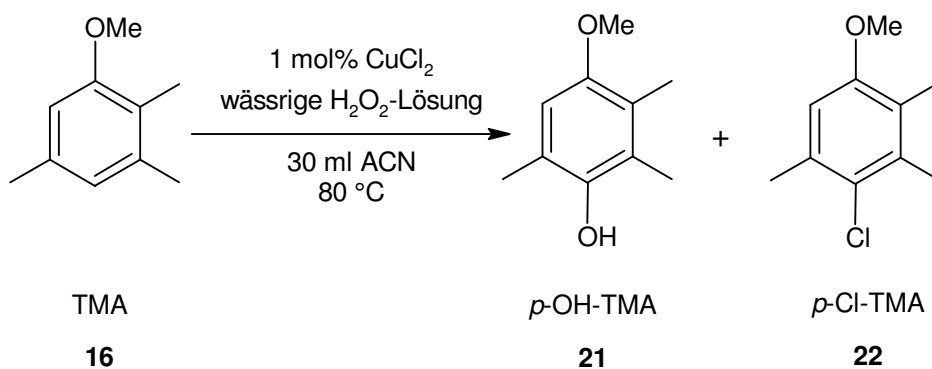


Abbildung 46: Einfluss von verschiedenen Eisensalzen auf den Umsatz von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, **3**) und die Selektivität zu Trimethylhydrochinon (TMHQ, **1**) bzw. Trimethylchinon (TMQ, **4**) bei der Oxidation von 2,3,5-TMP nach 2 h (links) bzw. 4 h (rechts) (2,3,5-TMP: 20 mmol; Lösungsmittel: 30 ml ACN; Katalysator: 1 mol% Fe-Salz; 1,62 ml 50 Ma% H₂O₂; T: 80 °C)

Außer im Fall von Fe(NO₃)₃ zeigten alle anderen Fe-Salze geringere Aktivitäten als FeCl₃ und FeCl₂. Die Selektivität zu **1** und **4** war beim Einsatz von Fe(III)-citrat am höchsten und erreichte Werte bis 60%; der Umsatz bei diesem Katalysator lag nach 4 h Reaktionszeit jedoch nur bei 10%. Offensichtlich war das Redoxpaar Fe(II)/Fe(III) in diesem Fall nicht in der Lage, in der Oxidation mit H₂O₂ als Katalysator zu fungieren.

Bislang wurden im Rahmen der Untersuchungen zu den Oxidationsreaktionen nur methylierte Aromaten bzw. Phenole eingesetzt. In der Reaktion von **3** mit H₂O₂ und 1mol% CuCl₂ wurde das *p*-chlorierte Produkt **15** anstelle der Zielprodukte gebildet. Um den Einfluss von Substituenten an der OH-Gruppe zu studieren, wurde 2,3,5-Trimethylanisol (TMA, **16**, Schema 7) unter ähnlichen Bedingungen eingesetzt wie zuvor **3**. Zur Reaktion wurde nur ein halber Ansatz (10 mmol Substrat, 15 ml ACN, 0,81 ml 50 Ma%-ige wässrige H₂O₂-Lösung) gebracht. Zwei verschiedene Chargen von **16** wurden untersucht, die sich in ihrer Reinheit unterschieden (siehe Kapitel 6.1.). Als Reaktionsprodukte wurden gemäß Schema 16 das *p*-chlorierte *p*-Cl-TMA (**22**) und das *p*-hydroxylierte *p*-OH-TMA (**21**) gefunden.



Schema 16: Oxidation von 2,3,5-Trimethylanisol (TMA) mit CuCl_2 und H_2O_2

Die Ergebnisse der Untersuchungen finden sich in Abbildung 47. Die unterschiedlichen Chargen unterschieden sich in ihrem Umsatz-Selektivitäts-Verhalten nur marginal. Hauptprodukt ist das chlorierte Derivat **22** mit einer Selektivität von knapp 65% nach der Zugabe des Oxidationsmittels und des Heizens bis auf 80 °C.

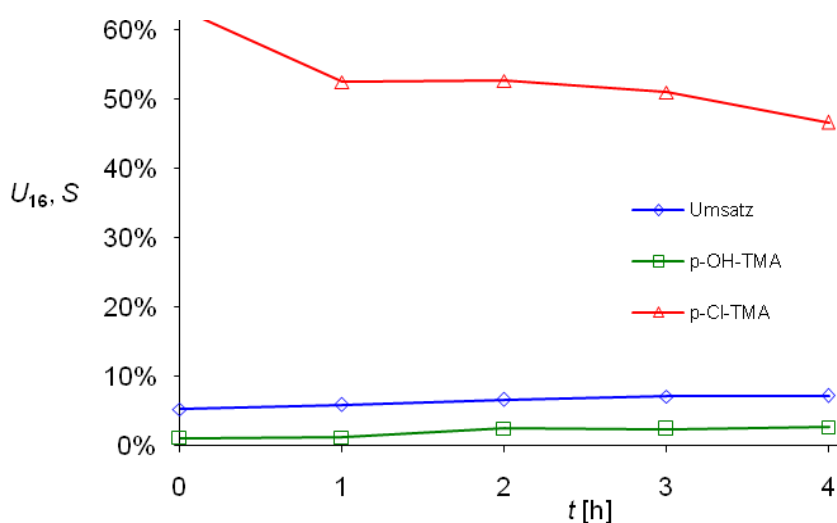


Abbildung 47: Oxidation von Trimethylanisol (TMA, **16**) zu 4-Methoxy-2,3,6-trimethylphenol (*p*-OH-TMA, **21**) und 2-Chlor-5-methoxy-1,3,4-trimethylbenzen (*p*-Cl-TMA, **22**) (TMA: 10 mmol; Lösungsmittel: 30 ml ACN; Katalysator: 1 mmol CuCl_2 ; 0,81 ml 50 Ma% H_2O_2 ; T : 80 °C)

Im Reaktionsverlauf nimmt diese Selektivität zugunsten des hydroxylierten Produktes ab. Der Umsatz stieg im untersuchten Reaktionszeitraum nicht über 10%. Als weitere Produkte wurden Dimere identifiziert, die ähnlich denen in Schema 10 sind. Die Bildung chinoider Strukturen ist aufgrund der Methylierung am Sauerstoff nicht möglich; folglich wurden auch keine chinoiden

Produkte gefunden. Der Katalysator CuCl_2 war demnach weder in der Lage **16** selektiv zu **21** zu oxidieren noch die Etherbindung zur Hydroxylgruppe zu spalten, wodurch **3** bzw. **1** entstanden wären.

Der alleinige Einsatz von Metallchloriden mündete in den meisten Fällen in Umsätzen $<10\%$, wobei die Übergangsmetallchloride eine höhere Aktivität aufwiesen (Abbildung 43). Deshalb wurde im Folgenden untersucht, ob es bei der Kombination gleicher Mengen von CuCl_2 und einem anderen Metallchlorid einen synergistischen Effekt gibt (Abbildung 48). CuCl_2 wurde ausgewählt, da es bei dem gewählten Konzentrationslevel (1 mol%) die höchste Aktivität gezeigt hat (Abbildungen 43 und 45).

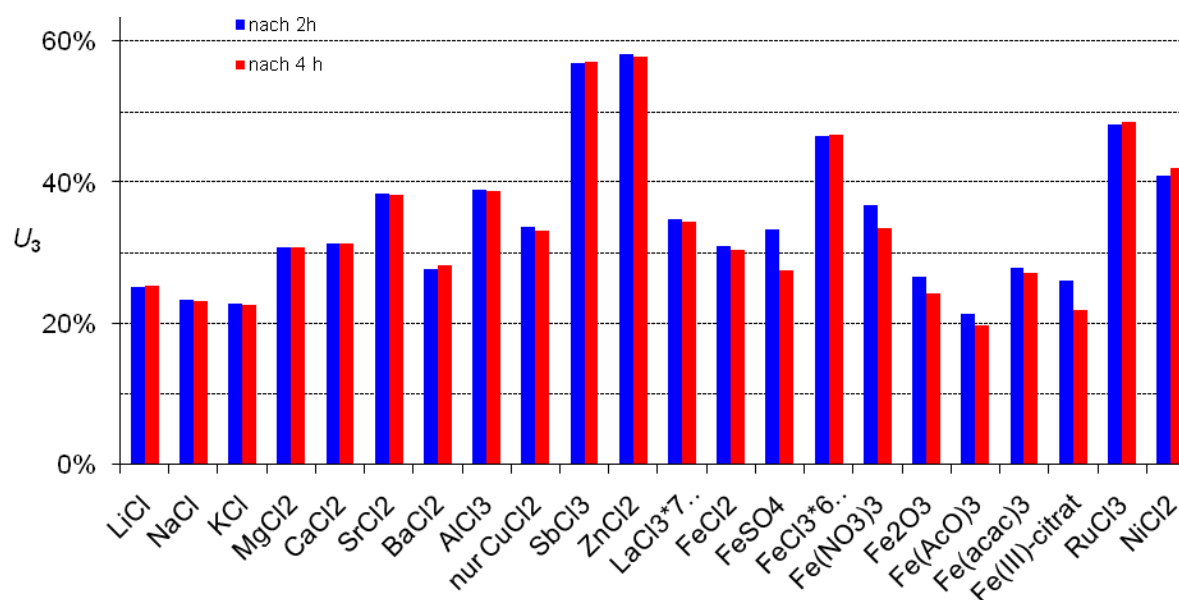


Abbildung 48: Einfluss von Metallchloriden auf den Umsatz von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, **3**) für die Oxidation von 2,3,5-TMP zu Trimethylhydrochinon (TMHQ, **1**) bzw. Trimethylchinon (TMQ, **4**) in Anwesenheit von CuCl_2 (2,3,5-TMP: 20 mmol; Lösungsmittel: 30 ml ACN; Katalysator: 1 mol% CuCl_2 + 1 mol% MCl_n ; 1,62 ml 50 Ma% H_2O_2 ; T: 80 °C)

Verglichen mit Reaktionen ohne CuCl_2 (Abbildung 43) sind die Umsätze auf Werte um 25-40% für die Hauptgruppenmetallchloride und 40-50% für die Nebengruppenmetallchloride gestiegen (Abbildung 48). Vor allem die Kombination von ZnCl_2 und SbCl_3 mit CuCl_2 hat sich als sehr aktiv mit Umsätzen $>55\%$ nach 4 h Reaktionszeit herausgestellt. Die zweitaktivsten Kombinationen mit CuCl_2 sind RuCl_3 und FeCl_3 . Es sind also Salze mit einer relativ großen Lewis-Acidität, die die höchsten Umsätze erzielen können. Ähnlich wie im vorherigen Fall (Abbildung

43) sind die Unterschiede zwischen den Umsätzen nach 2 und 4 h nicht signifikant. Diesen Ergebnissen zufolge wirkt sich die Kombination eines Metallchlorids mit CuCl_2 vorteilhaft auf die Aktivität des Katalysatorsystems aus.

Dieses vielversprechende Resultat relativiert sich allerdings beim Betrachten der Selektivitäten zu den Zielprodukten und zu **15** in Abbildung 49. Nur bei einem Zusatz von Alkalimetallchloriden (LiCl , NaCl , KCl) und BaCl_2 konnten Selektivitäten erreicht werden (45-50%), die mit dem alleinigen Einsatz von CuCl_2 (58%) vergleichbar sind. Ein synergistischer Effekt konnte demnach nicht gefunden werden. Die Zugabe von $\text{Fe}(\text{AcO})_3$ und $\text{Fe}(\text{III})$ -citrat führte in ähnlichen Selektivitäten wie beim alleinigen Einsatz von CuCl_2 zu **1** und **4**. Selektivitäten zu **15** bei Cokatalysatoren ohne Chlorid sind aus anderen Reaktionsprodukten berechnet, die nicht zum Zielprodukt weiterreagieren können.

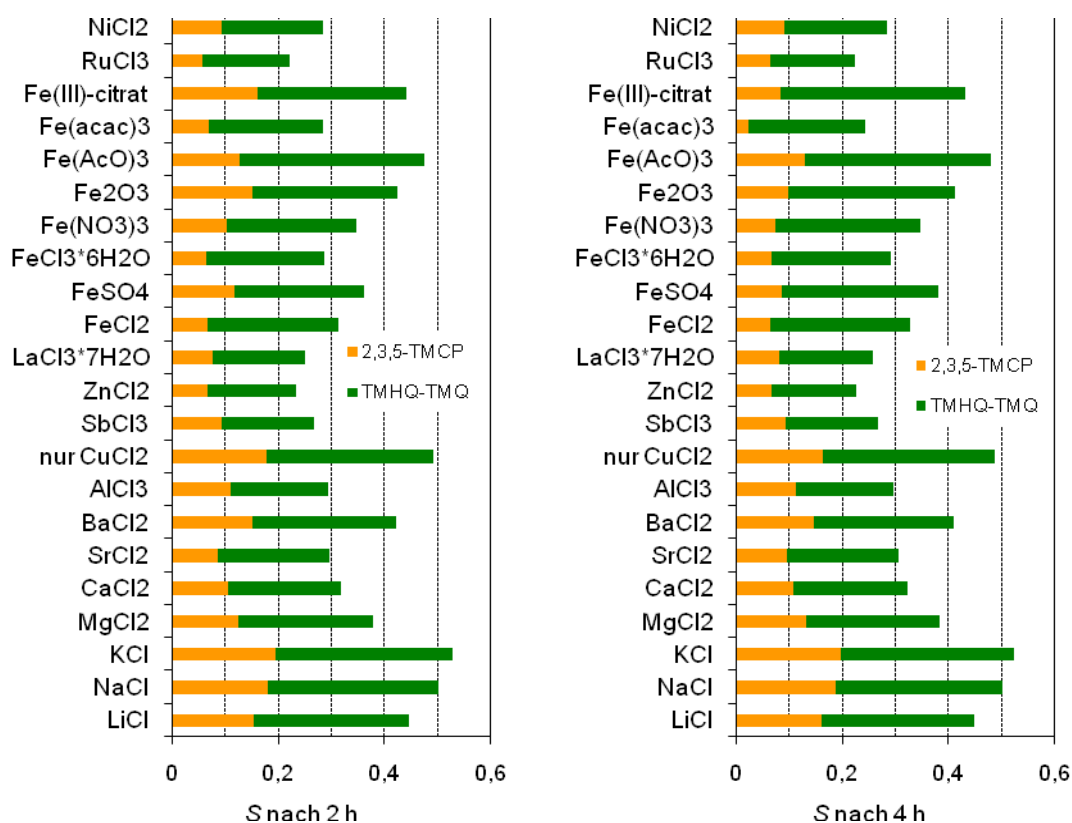


Abbildung 49: Einfluss von Metallchloriden auf die Selektivität zu Trimethylhydrochinon (TMHQ, **1**) bzw. Trimethylchinon (TMQ, **4**) und 4-Chlor-2,3,5-trimethylphenol (2,3,5-TMCP, **15**) bei der Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, **3**) in Anwesenheit von CuCl_2 nach 2 bzw. 4 h (2,3,5-TMP: 20 mmol; Lösungsmittel: 30 ml ACN; Katalysator: 1 mol% CuCl_2 + 1 mol% MCl_n ; 1,62 ml 50 Ma% H_2O_2 ; T : 80 °C)

Die Cokatalyse mit allen anderen Metallchloriden ergab Selektivitäten im Bereich von 20-30%, wobei die Produktverteilung bezüglich **1+4** und **15** etwa gleich war. Obwohl die Cokatalyse von SbCl_3 und ZnCl_2 zu erhöhten Umsätzen bezogen auf den alleinigen Einsatz von CuCl_2 führt, fallen die erzielten Selektivitäten aufgrund der Bildung chlorierter Nebenprodukte und von Produkten mit oxidierten Methylgruppen geringer aus.

Schema 15 weist darauf hin, dass die Bildung des Intermediates **15** auch ohne Oxidationsmittel stattfinden kann, wenn stöchiometrische Mengen des Metallchlorids eingesetzt werden. Diese Theorie wurde durch mehrere Experimente bestätigt, in denen **3** mit je 50 mol% CuCl_2 und anderen Metallchloriden bei Abwesenheit eines Oxidationsmittels umgesetzt wurde.

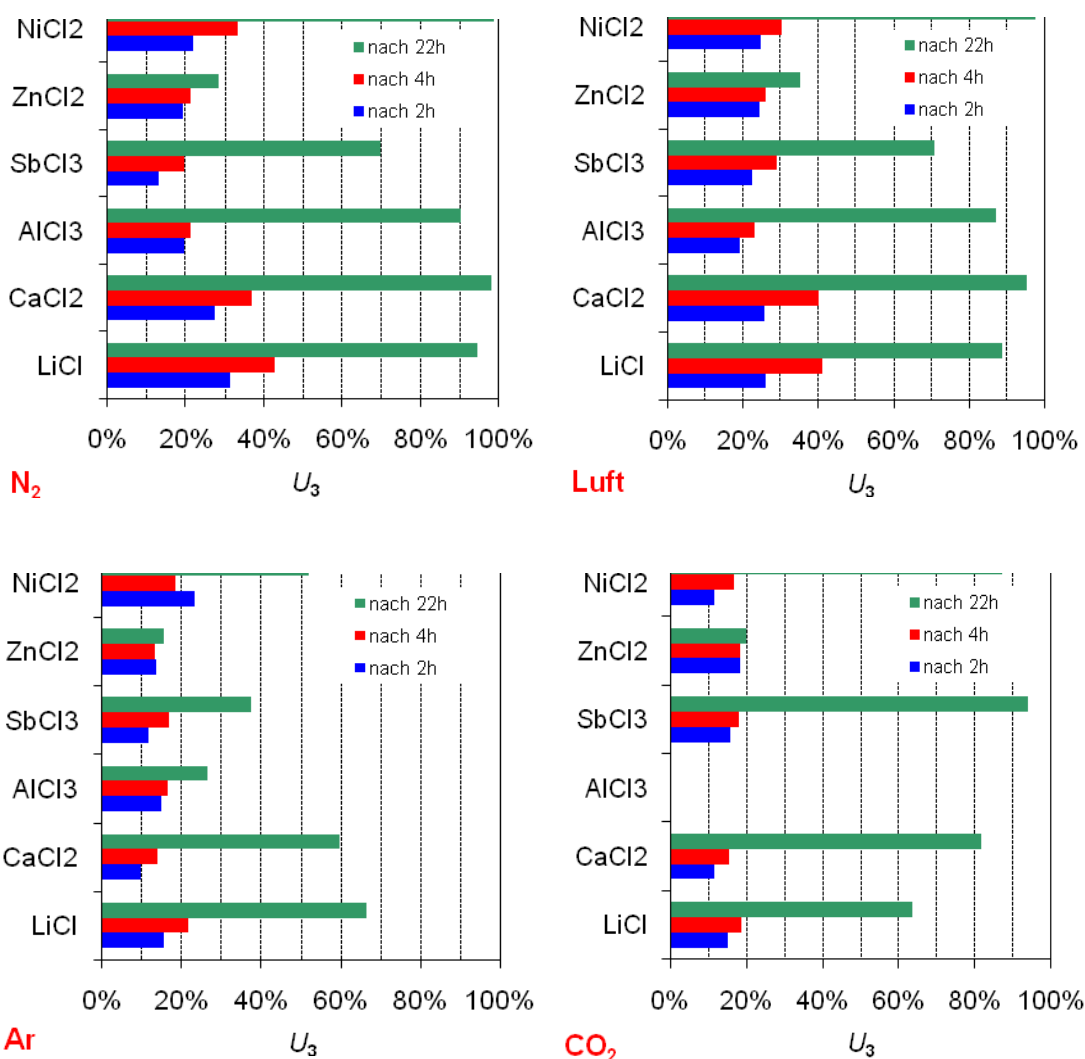


Abbildung 50: Einfluss von Metallchloriden auf den Umsatz von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, **3**) für die Oxidation von 2,3,5-TMP zu Trimethylhydrochinon (TMHQ, **1**) bzw. Trimethylchinon (TMQ, **4**) in Anwesenheit von CuCl_2 ohne Zugabe eines Oxidationsmittels unter verschiedenen Atmosphären (2,3,5-TMP: 20 mmol; Lösungsmittel: 30 ml ACN; Katalysator: 50 mol% CuCl_2 + 50 mol% MCl_n ; T : 80 °C)

Die dazu gehörigen Daten für den Umsatz nach 2, 4, bzw. 24 h sind in Abbildung 50 dargestellt (siehe auch Abbildung 28). Um die Mitwirkung von Luftsauerstoff zu untersuchen, wurden die Reaktionen unter verschiedenen Atmosphären durchgeführt (N_2 , Ar, Luft und CO_2). Im Gegensatz zu den vorherigen Untersuchungen (z.B. Abbildungen 43, 45 und 48) zeigte sich bei den Reaktionen ein signifikanter Einfluss der Reaktionszeit auf den Umsatz. Dieser machte sich vor allem in einem deutlichen Anstieg des Umsatzes bei der Verwendung von LiCl, $CaCl_2$, $SbCl_3$ und $NiCl_2$ bei Reaktionen unter N_2 , Luft und CO_2 bemerkbar. Zudem war der Verlauf der Reaktion stark von der Reaktionsatmosphäre abhängig; Argon inhibierte den Umsatz von **3** unabhängig vom eingesetzten Metallchlorid. In diesen Versuchen zeigte $ZnCl_2$ mit Abstand die geringste Aktivität, was sich an einer maximalen Umsetzung unter Luft von <40% zeigte; unter Einsatz der anderen Metallchloride wurden unter mindestens einer Reaktionsatmosphäre Umsätze von >60% verzeichnet. Die Anwendung von $AlCl_3$ unter CO_2 scheiterte, da extreme Mengen feinsten Niederschlages auftraten.

Neben der Aktivität der Metallchloride wurde ihre Selektivität zu **15** bzw. **1** und **4** untersucht. Die Analyse der Reaktionslösungen nach 2 h zeigte summierte Selektivitäten für die drei Produkte von 95, 95, 85 und 80% unter Luft-, Stickstoff-, Kohlenstoffdioxid- und Argon-Atmosphäre. Innerhalb dieser summierten Selektivitäten machte der Anteil von **15** >99% aus. Einzig bei der Verwendung von $AlCl_3$ lag der Anteil von **1** und **4** bei 2%. Proben, die den Reaktionslösungen nach 4 h entnommen wurden, zeigten ähnliche Verhältnisse. Auch bei gestiegenen Umsätzen nach 22 h Reaktionszeit (Abbildung 51) blieben die Selektivitäten konstant. Die Selektivitätsprofile für die verwendeten Atmosphären nach 22 h sind in Abbildung 51 zu finden.

Die Selektivitäten für die einzelnen Katalysatoren unterschieden sich im Vergleich zu den Experimenten mit geringeren Reaktionszeiten. Eine signifikante Abnahme der summierten Selektivität wurde für LiCl und $CaCl_2$ unabhängig von der Reaktionsatmosphäre gefunden: **215** und **1 + 4** hatten nur einen Anteil von 30-40% bei Luft und Stickstoff bzw. 55% bei Argon und Kohlenstoffdioxid. In Anwesenheit von $NiCl_2$ tendierten die Reaktionen dazu, mit zunehmender Reaktionszeit zunehmend dimere Produkte zu bilden, der Selektivitätseinbruch war jedoch nicht so groß wie für LiCl und $CaCl_2$. Experimente mit den anderen Metallchloriden führen nur zu kleinen Unterschieden bezüglich der summierten Selektivität.

Die Tendenz zur Abnahme der Selektivität korrelierte scheinbar mit der Lewis-Acidität der eingesetzten Metallchloride. Offenbar sind starke Lewis-Säuren ($AlCl_3$ und $SbCl_3$) in der Lage, das Intermediat **15** zu stabilisieren. Andere Metallchloride führten eher zur Umsetzung des Intermediats zu Dimeren. Dabei nahm die Selektivität in folgender Reihenfolge ab:

ZnCl₂>>NiCl₂>CaCl₂>LiCl. Die Daten aus den Abbildungen 50 und 51 lassen gemeinsam den Schluss zu, dass Chlorierungen mit SbCl₃ oder AlCl₃ unter Luft und Stickstoff am besten geeignet sind, um hohe Umsätze und Ausbeuten zu generieren.

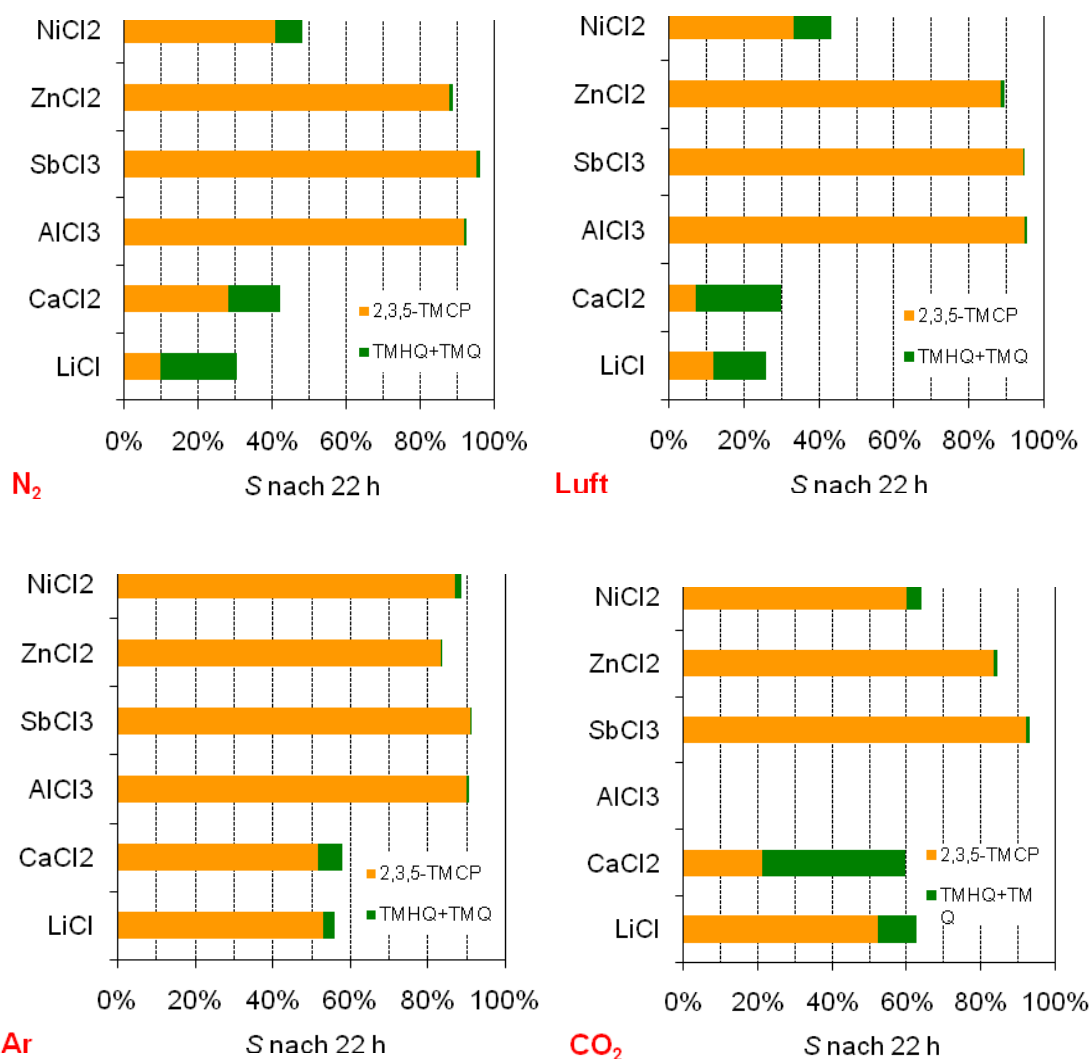


Abbildung 51: Einfluss von Metallchloriden auf die Selektivität zu 4-Chlor-2,3,5-trimethylphenol (2,3,5-TMCP, **15**) und Trimethylhydrochinon (TMHQ, **1**) bzw. Trimethylchinon (TMQ, **4**) für die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, **3**) in Anwesenheit von CuCl₂ ohne Zugabe eines Oxidationsmittels unter verschiedenen Atmosphären (2,3,5-TMP: 20 mmol; Lösungsmittel: 30 ml ACN; Katalysator: 50 mol% CuCl₂ + 50 mol% MCl_n; T: 80 °C)

Obwohl außer bei den Reaktionen unter Luft kein zusätzliches Oxidationsmittel eingesetzt wurde, bildeten die Metallchloride mit einer geringen Lewis-Acidität beachtliche Mengen an **1** und **4**. Dies änderte allerdings an der verringerten Selektivität dieser Salze nichts. Die Daten offenbarten einen starken Zusammenhang zwischen dem Umsatz an **15** und der Bildung von

1 und **4**. Dies bestätigte die Theorie, dass es sich bei **15** um ein Zwischenprodukt bei der Oxidation von **3** zu **1** und **4** handelt (Schema 15) [112, 128].

Die Metallsalze, die das Intermediat stabilisieren, zeigten hohe Umsätze von **3** und hielten die summierte Selektivität auf ihrem ursprünglichen Niveau. Salze mit einer geringeren Acidität waren hingegen nicht in der Lage, die anfängliche Selektivität (zu **15**, **1** und **4**) beizubehalten; bei einer Verlängerung der Reaktionszeit und dem damit einhergehenden Anstieg des Umsatzes nahm die Selektivität zu **15** in signifikantem Maße ab. Die Hydrolyse von **15** scheint primär dimere Produkte zu liefern, die zu den Zielprodukten **1** und **4** weiterhydrolysiert werden können.

Es wurden Experimente durchgeführt, um einen möglichen Einfluss der Art der Zugabe des Oxidationsmittels aufzudecken. Dazu wurde die jeweils gleiche Menge an Oxidationsmittel (H_2O_2) in verschiedenen Portionen zu vorgeheizten bzw. kalten Reaktionslösungen gegeben. Die Ergebnisse unterschieden sich hinsichtlich Umsatz und Selektivität nur sehr gering. Die Zugabe des Oxidationsmittels zur kalten Reaktionslösung und anschließendes Aufheizen zeigte jedoch die besten Ergebnisse.

Nachdem die Reaktionslösungen für 22 h ohne den Zusatz eines Oxidationsmittels erhitzt wurden (Abbildungen 50 und 51), wurden jeweils 1,62 ml 50 Ma%-ige wässrige H_2O_2 -Lösung zugegeben und sofort Proben entnommen. Um eine allzu starke Zersetzung des Wasserstoffperoxids zu vermeiden, wurden die Lösungen zuvor auf Raumtemperatur abgekühlt. Dennoch trat in allen Fällen Gasentwicklung durch die Zersetzung von H_2O_2 zu O_2 ein. Wie die vorhergehenden Versuche in Diglyme gezeigt haben, ist O_2 als Oxidationsmittel für diese Reaktionen nicht geeignet. Nach der Zugabe wurden die Lösungen wieder auf 80 °C erhitzt und für weitere 24 h unter den bisherigen Atmosphären gerührt.

Die Produktverteilung und Umsätze, die für diese Reaktionen unter den entsprechenden Atmosphären auftraten, sind in Abbildung 52 dargestellt. Da die Reaktionszeit zwischen der Zugabe des Oxidationsmittels und der Probenahme nur sehr gering ist, sind noch keine signifikanten Unterschiede zu den Daten nach 22 h Reaktionszeit ohne Oxidationsmittel festzustellen (vgl. Abbildungen 50 und 51). Das Abkühlen der Reaktionsmischungen initiiert also keine Veränderungen in ihrer Zusammensetzung.

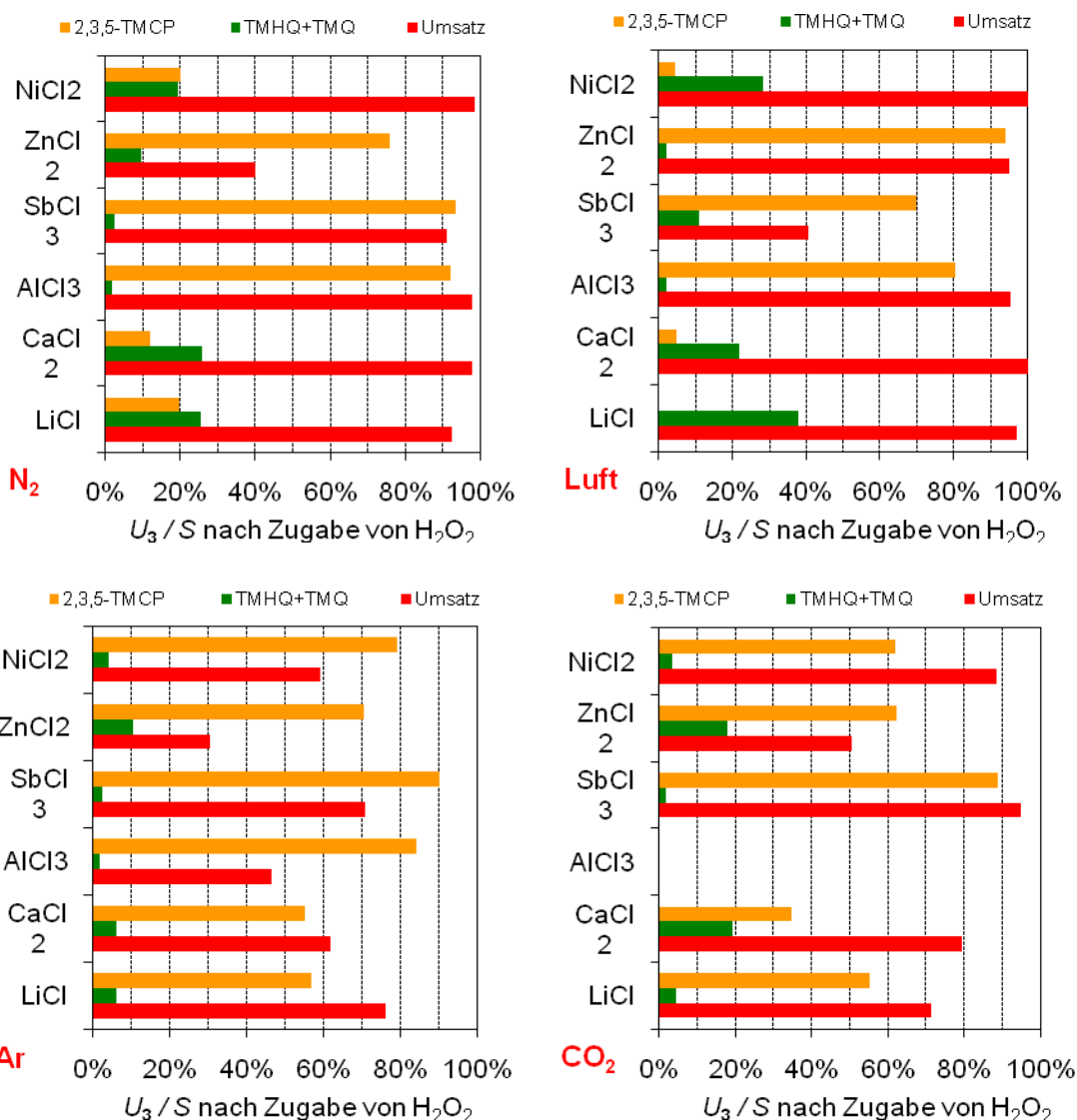


Abbildung 52: Einfluss von Metallchloriden auf den Umsatz von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, **3**) und die Selektivitäten zu 4-Chlor-2,3,5-trimethylphenol (2,3,5-TMCP, **15**) und Trimethylhydrochinon (TMHQ, **1**) bzw. Trimethylchinon (TMQ, **4**) für die Oxidation von 2,3,5-TMP in Anwesenheit von $CuCl_2$ nach Zugabe wässriger H_2O_2 -Lösung unter verschiedenen Atmosphären (2,3,5-TMP: 20 mmol; Lösungsmittel: 30 ml ACN; Katalysator: 50 mol% $CuCl_2$ + 50 mol% MCl_n ; 1,62 ml 50 Ma% H_2O_2 ; T : 80 °C)

Nach der Zugabe des Oxidationsmittels wurden die Reaktionslösungen für weitere 24 h auf 80 °C erhitzt. Die Unterschiede an Umsatz und Selektivitäten nach diesen 24 h im Vergleich zu den Daten aus Abbildung 52 sind in Abbildung 53 dargestellt. In den meisten Fällen sank die Selektivität zu **15**. Wie bereits beschrieben, führte die Abnahme der Selektivität zu **15** nicht unbedingt zur Bildung von **1** und **4**. Nur eine kleine Menge (etwa 10-20%) wurde zu den Zielprodukten umgesetzt. Demzufolge wurde das Intermediat zu anderen Produkten hydrolysiert, die zu größten Teilen dimere Strukturen mit unterschiedlicher Stereochemie (siehe Schema10) sind. Die Hydrolyse von **15** resultiert in der Bildung von **1** (bzw. dessen Anionen) oder

Hydrochinon-Radikalen, die durch die Reaktion mit einem anderen Molekül stabilisiert werden, was wiederum zur Bildung von Dimeren führt. Die gebildeten Dimere können unter dem Einfluss von H_2O_2 zu den Zielprodukten gespalten werden. Dieses Ergebnis bestätigt Literaturangaben [106, 113], nach denen dimere Strukturen ebenfalls nur Zwischenverbindungen sind.

Neben dem beschriebenen generellen Trend sinkender Selektivitäten zu **15** beim Fortschreiten der Reaktion können noch einige andere spezifische Effekte aus Abbildung 53 abgeleitet werden. Die Zugabe des Oxidationsmittels führte zu einer Umsatzsteigerung bei den Reaktionslösungen, in denen noch kein quantitativer Umsatz von **3** erreicht wurde (vgl. Abbildungen 50 und 52). Die Anwesenheit einiger Metallchloride scheint zudem die Umsetzung von **15** zu **1** und **4** generell zu inhibieren. SbCl_3 scheint das Intermediat so stark zu stabilisieren, dass es nicht zu **1** bzw. **4** weiter oxidiert bzw. hydrolysiert wird. Zusätzlich kann die Anwesenheit des Redoxpaares Sb(III)/Sb(V) durch die Bildung von SbOCl_3 zur Zersetzung des Wasserstoffperoxids beitragen, ohne den Umsatz zu den Zielprodukten zu beeinflussen. Offenbar wirkt Sb(V) bei der Umsetzung von **15** nicht als Katalysator.

Die Berechnung der Ausbeute an Zielprodukten aus den Daten in Abbildung 53 nach 46 h Gesamtreaktionszeit (22 h ohne Oxidationsmittel + 24 h nach Zugabe von H_2O_2) offenbart, dass die höchsten Werte bei den Experimenten gefunden wurden, in denen LiCl , CaCl_2 und NiCl_2 eingesetzt wurden. Mit LiCl wurden unter Argonatmosphäre Ausbeuten von 36% erreicht. Reaktionen mit NiCl_2 und CaCl_2 zeigten unter Stickstoff oder Luft höchste Ausbeuten an Zielprodukten von etwa 30%. Der Einsatz von Kohlenstoffdioxid zeigte sich nur im Falle von CaCl_2 als anwendbar, da nur hier vergleichbare Ausbeuten wie bei den anderen Gasen gefunden wurden.

Im Vergleich zu den inerten Gasen führte der Einsatz von Luft nicht zu unterschiedlichen Umsätzen oder Selektivitätsprofilen. Folglich nimmt Sauerstoff aus der Umgebungsluft nicht an den Reaktionen teil. Als mögliche Ursache dafür kann der schlechte Massentransport, bedingt durch die schlechte Löslichkeit des Sauerstoffs in den Reaktionslösungen, gesehen werden.

Aus Abbildung 51 lässt sich ableiten, dass Reaktionen ohne Oxidationsmittel in Anwesenheit verschiedener Metallchloride (besonders bei CaCl_2 und LiCl) bei längeren Reaktionszeiten zur Hydrolyse von **15** zu **1** und **4** führen. Leider führte die Reaktion auch zur Bildung von Dimeren, was die Effizienz der Reaktion minderte.

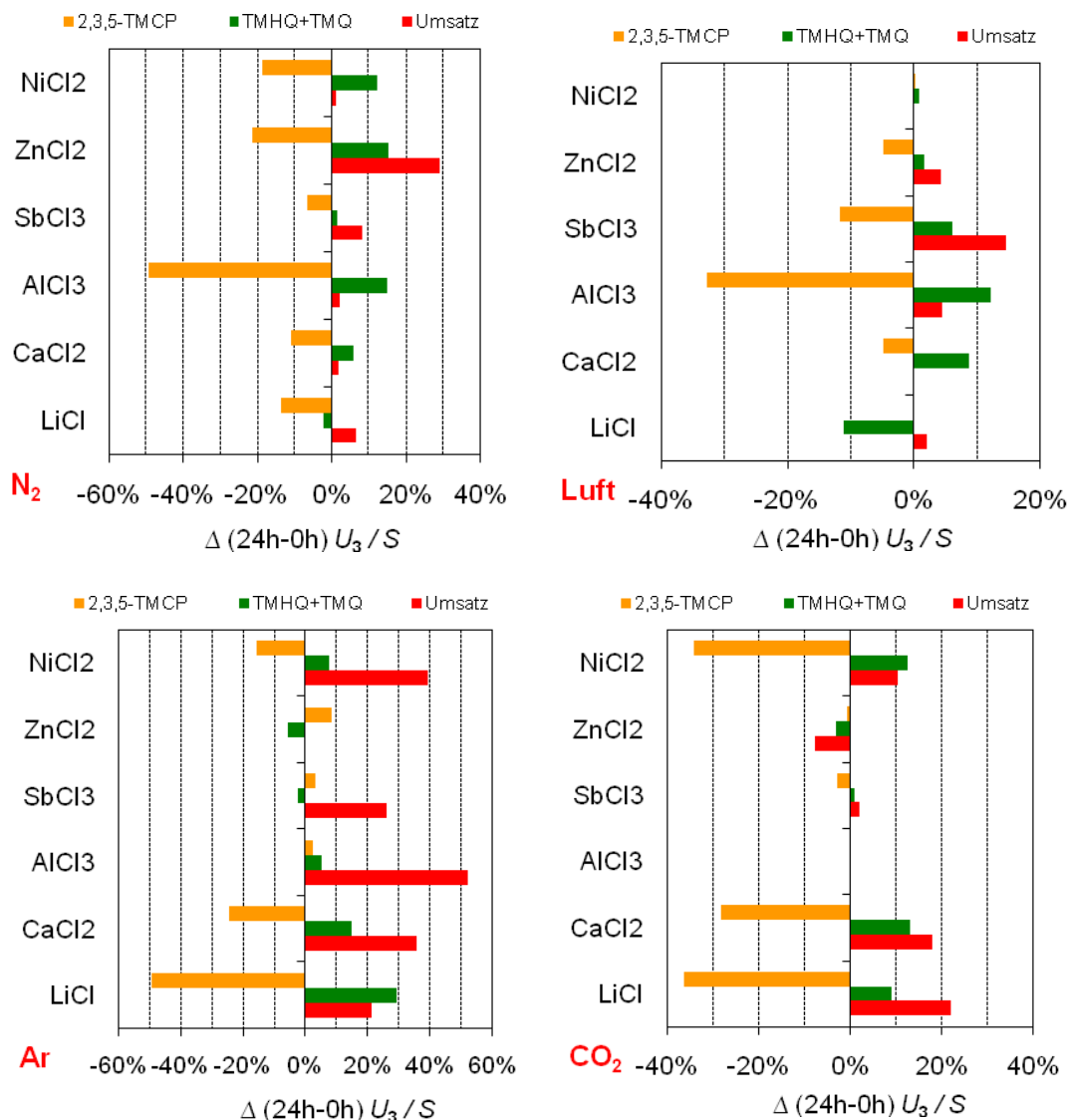


Abbildung 53: Einfluss von Metallchloriden auf den Umsatz von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, **3**) und die Selektivitäten zu 4-Chlor-2,3,5-trimethylphenol (2,3,5-TMCP, **15**) und Trimethylhydrochinon (TMHQ, **1**) bzw. Trimethylchinon (TMQ, **4**) für die Oxidation von 2,3,5-TMP in Anwesenheit von $CuCl_2$, 24 h nach Zugabe wässriger H_2O_2 -Lösung unter verschiedenen Atmosphären (2,3,5-TMP: 20 mmol; Lösungsmittel: 30 ml ACN; Katalysator: 50 mol% $CuCl_2$ + 50 mol% MCl_n ; 1,62 ml 50 Ma% H_2O_2 ; T : 80 °C)

Für die Hydrolyse von **15** ist das Vorhandensein von Wasser nötig. Dieses Wasser kann aus verschiedenen Quellen stammen: aus dem Lösungsmittel, dem Katalysator, dem eingesetzten Metallchlorid, dem Substrat oder der Reaktionsatmosphäre. Der Wassergehalt des Lösungsmittels (ACN) wurde bestimmt. Die daher stammende Menge an Wasser in der Reaktionslösung (<5 mg in 30 ml) kann nicht die alleinige Ursache für dieses Phänomen sein. Ein Eintrag über das Substrat kann ausgeschlossen werden. Die eingesetzten Gase für die verschiedenen Reaktionsatmosphären wurden vor ihrem Einsatz nicht getrocknet, allerdings ist deren Wassergehalt bei den verwendeten Reinheiten ebenfalls sehr gering. Der wahrscheinlichste Eintragspfad sind die

Metallchloride, die den Reaktionslösungen zugegeben wurden. Allein das Freisetzen von Kristallwasser würde für die Hydrolyse und den beobachteten Effekt ausreichen, da die Metallchloride in einer Menge von 50 mol% eingesetzt wurden. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurden $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ und SbCl_3 durch Trocknung bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) bzw. $50\text{ }^\circ\text{C}$ (SbCl_3) für 16 h dehydratisiert. Diese Stoffe wurden unter N_2 und Ar eingesetzt unter gleichen Reaktionsbedingungen wie bisher. Beim alleinigen Einsatz von SbCl_3 fand unabhängig vom verwendeten Gas keine Reaktion statt (Vergleich Abbildung 43). Die Reaktionsprofile für den Einsatz von $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ und dehydratisiertem CuCl_2 unter Stickstoffatmosphäre sind in Abbildung 54 abgebildet. Zwischen den beiden Kupfersalzen ist kein Unterschied zu erkennen. Auch beim Einsatz des getrockneten Kupferchlorids fand die Hydrolyse von **15** statt. Die Verwendung von Argon als Reaktionsatmosphäre lieferte die gleichen Resultate.

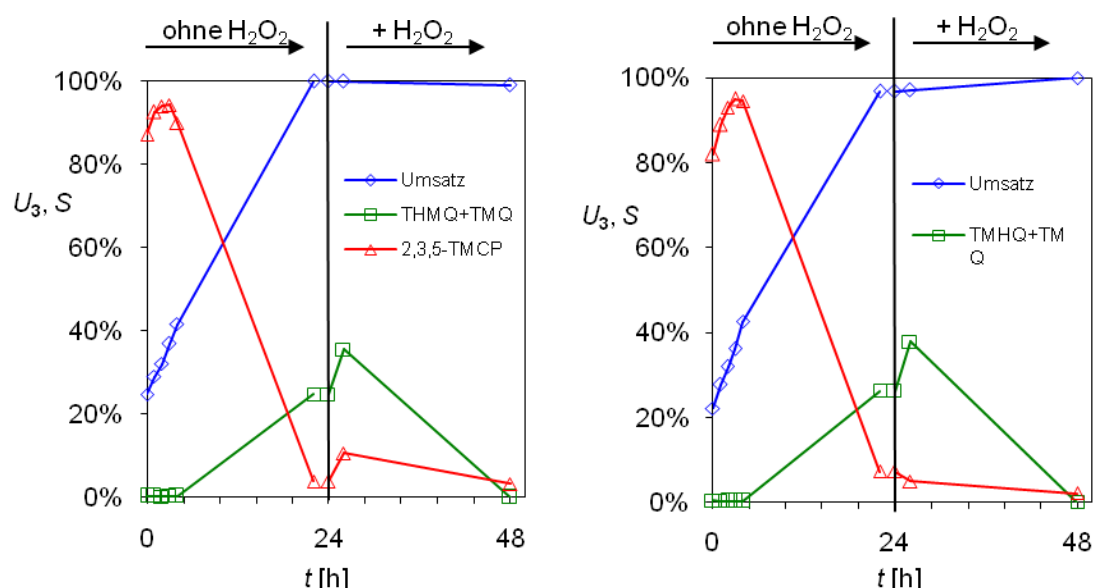


Abbildung 54: Umsätze von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, **3**) und Selektivitäten zu 4-Chlor-2,3,5-trimethylphenol (2,3,5-TMCP, **15**) und Trimethylhydrochinon (TMHQ, **1**) bzw. Trimethylchinon (TMQ, **4**) für die Reaktion von 2,3,5-TMP mit trockenem CuCl_2 (links) $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (rechts) ohne Zugabe eines Oxidationsmittels nach 22 h Reaktionszeit und 2 h Abkühlphase Zugabe von wässriger H_2O_2 -Lösung unter N_2 -Atmosphäre (2,3,5-TMP: 20 mmol; Lösungsmittel: 30 ml ACN; Katalysator: 50 mol%; 1,62 ml 50 Ma% H_2O_2 ; T: $80\text{ }^\circ\text{C}$)

Somit sind die Daten der Experimente mit CuCl_2 und anderen Metallsalzen (Abbildungen 50 und 51) und die Ergebnisse in Abbildung 54 nach 22 h mit den Ergebnissen mit LiCl und CaCl_2 vergleichbar. Der Einsatz von Lewis-Säuren (SbCl_3 , ZnCl_2) inhibiert also tatsächlich die Hydrolyse von **15**. Dies wurde durch Experimente mit dehydratisiertem SbCl_3 und CuCl_2 ebenfalls bestätigt.

Die Zugabe von H_2O_2 nach 22 h Reaktionszeit führte zu ähnlichen Produktverteilungen wie bei den Experimenten in Anwesenheit anderer Metallsalze. Die Selektivität zu den Zielprodukten **1** und **4** stieg nach der Zugabe des Oxidationsmittels leicht an, jedoch wurden bei längeren Reaktionszeiten zunehmend Dimere gebildet. Im Vergleich zu vorherigen Untersuchungen, bei denen 50 mol% anderer Metallchloride eingesetzt wurden, verlief die Bildung der Zielprodukte schneller. Folglich ist die Anwesenheit anderer Metallionen (als Cu) sowohl für die Bildung des Intermediats **15** als auch für dessen selektive Hydrolyse vorteilhaft.

4.2.3 Zusammenfassung

Innerhalb der Oxidationsversuche wurden verschiedene Katalysatorsysteme in Verbindung mit drei verschiedenen Oxidationsmitteln (Luft, Sauerstoff und Wasserstoffperoxid) auf ihre Fähigkeit hin getestet, durch Oxidation aus 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, **3**) oder 1,2,4-Trimethylbenzen (1,2,4-TMB, **10**) Trimethylchinon (TMQ, **4**) oder das entsprechende Hydrochinon (TMHQ, **1**) zu erhalten. Als Referenzsubstanzen wurden in den Oxidationsreaktionen ebenfalls 2,3,6-Trimethylphenol (2,3,6-TMP, **2**), **1** selbst und 2,3,5-Trimethylanisol (TMA, **16**) als Substrate eingesetzt. Daneben wurde überprüft, ob es möglich ist, mit den verwendeten Oxidationssystemen *p*-Xylen (*p*X, **9**) zum Dimethylchinon oder -hydrochinon zu oxidieren.

Für die Oxidationsversuche mit Luft als Oxidationsmittel wurden Trägerkatalysatoren mit Pd oder Pt als Aktivkomponente und Aktivkohle oder Aluminiumoxid als Trägermaterialien verwendet. Bei den eingesetzten Katalysatoren handelte es sich um kommerziell verfügbare Katalysatoren. Die Oxidationsversuche führten zum Ergebnis, dass die ausgewählten Substrate **9** und **10** nicht oder nur in ungenügendem Maße (**3**) umgesetzt werden konnten. Darüber hinaus war die Selektivität zu den gewünschten Zielprodukten **1** und **4** äußerst gering und es entstanden in der Hauptsache dimere Produkte. Vergleichsversuche mit **2** und **1** deuten allerdings darauf hin, dass eine Oxidation mit den ausgewählten Katalysatoren und unter den gewählten Reaktionsbedingungen prinzipiell möglich ist.

Neben Luft wurde auch Sauerstoff auf seine Verwendbarkeit als Oxidationsmittel für die Synthese von **1** oder **4** aus den oben genannten Substraten getestet. Die Eignung von CuCl₂ als Katalysator wurde für die Umsetzung von **3** zu **1** und **4** untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass über eine stöchiometrische Reaktion mit einer sehr hohen Selektivität 2,3,5-Trimethyl-4-chlorphenol (2,3,5-TMCP, **15**) gebildet wurde. Der Umsatz an **3** und damit die Ausbeute an **15** stand direkt mit der Menge an zur Verfügung stehendem CuCl₂ in Zusammenhang. Der Einsatz von Additiven wie Alkali- oder Erdalkalichloriden führte in einigen Fällen zu erhöhten Umsätzen, jedoch auch zu Selektivitätseinbußen (NaCl, LiCl, MgCl₂, SrCl₂). Im Gegensatz dazu waren die Umsätze und Selektivitäten beim Einsatz von KCl oder BaCl₂ auf einem ähnlichen Niveau wie bei Versuchen ohne Additiv. Die Verwendung anderer Kupfersalze führte zu komplexen Produktgemischen. Zudem kam es bei der Verwendung von CuCl₂ als Oxidationsmittel zur Bildung eines weißen Niederschlages, welcher als CuCl identifiziert wurde. Dieser Befund deutet

ebenfalls darauf hin, dass CuCl_2 nicht als Katalysator fungiert, sondern stöchiometrische Reaktionen mit dem Substrat eingeht. Die Verwendung von edelmetallhaltigen Trägerkatalysatoren zeigte nur sehr geringe Umsetzungen an **3**. Die Zielprodukte wurden, wie bereits im Falle von Luft als Oxidationsmittel, nur in sehr geringem Maße gebildet. Hier waren dimere Verbindungen die hauptsächlichen Produkte.

Bei der Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel kamen verschiedenartige Katalysatoren zum Einsatz. Vier verschiedene Polyoxometallate wurden auf ihre Eignung überprüft mit dem Ergebnis, dass ausschließlich **L** ($\text{Na}_6[\text{WO}_4(\text{WO}_3)_9] \times \text{H}_2\text{O}$) und **M** ($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \times x\text{H}_2\text{O}$) einen messbaren Umsatz an **3** zeigten. Des Weiteren wurde überprüft, inwieweit sich Pd als Aktivkomponente von Trägerkatalysatoren für derartige Oxidationen einsetzen lässt.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Katalysatoren auf Basis von Aktivkohle oder Aluminiumoxid ungeeignet sind, da in diesen Fällen die Zersetzung des Wasserstoffperoxides schneller abläuft als eine entsprechende Oxidation am Substrat. Die Umsätze an **3** sind dementsprechend sehr gering. Neben anderen oxidischen Trägern wie Titansilikalit oder Cer (IV)-oxid wurde auch poröses Glas als Träger verwendet. Diese Trägermaterialien sowie die damit selbst hergestellten palladiumhaltigen Katalysatoren zersetzen das Oxidationsmittel H_2O_2 weniger stark als entsprechende Katalysatoren basierend auf Aktivkohle und Aluminiumoxid. Da der Einsatz des Katalysators **E** vielversprechende Ergebnisse lieferte, wurden Katalysatoren mit Cu, Fe, Ni und Ag als Aktivkomponente nach dem Nassimpregnierungsverfahren präpariert und in der oben beschriebenen Reaktion getestet. Innerhalb dieser Gruppe von Katalysatoren zeigte **R** ähnlich hohe Umsätze und Selektivitäten, wie schon bei **E** beobachtet wurde. Auf diesen Ergebnissen basierend wurden Katalysatoren mit weiteren Metallen (Co, Ti) als Aktivkomponente hergestellt. Dabei wurden auch weitere Cu-haltige Katalysatoren mit Co als zweiter Metallkomponente hergestellt.

Bei einem Vergleich des Trägermaterials TRISOPERL® (TP), dem Ti-haltigen Trägerkatalysator (Ti/TP) und Titansilikalit fiel auf, dass das Mischoxid von Si und Ti in Titansilikalit gute Umsätze und Selektivitäten zeigte. Fehlte entweder Ti (TP) oder Si (Ti/TP) auf der Oberfläche des Katalysators, so sank dessen Reaktivität im Vergleich zum Titansilikalit. Die im Vergleich zu **2** deutlich geringere Aktivität von **3** konnte in vergleichbaren Reaktionen nachvollzogen bzw. bestätigt werden.

Um die Oxidationsreaktion weiter zu verbessern, wurde der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Reaktion mit dem Ergebnis getestet, dass Acetonitril am besten geeignet ist. Wasser ist bei der Verwendung von Trimethylphenolen als Substrat aufgrund der

vorliegenden sehr schlechten Löslichkeit ungeeignet. Essigester ist ebenfalls nicht als Lösungsmittel für die untersuchten Oxidationssysteme geeignet, da es das Oxidationsmittel nicht oder nur in unzureichendem Maße löst.

Neben der Verwendung von Trägerkatalysatoren und Polyoxometallaten wurde bei den Oxidationen mit Wasserstoffperoxid auch CuCl_2 als Katalysator getestet. Wurde CuCl_2 zusätzlich zu Trägerkatalysatoren eingesetzt, so waren sowohl der Umsatz von **3** als auch die Selektivität zu **1** und **4** ausschließlich von der Menge an zugesetztem CuCl_2 abhängig.

Wie bereits in den Versuchen mit Sauerstoff als Oxidationsmittel entstand mit hoher Selektivität das chlorierte Produkt **15**.

Analog zu den Versuchen beim Einsatz von Sauerstoff wurden verschiedene Metallchloride auf die Eignung als Additiv, aber auch als Katalysator, bei der Oxidation von **3** eingesetzt. Bei diesen Untersuchungen stellte sich heraus, dass Übergangsmetallchloride (CuCl_n , FeCl_n , RuCl_3 , LaCl_3 , NiCl_2) höhere Aktivitäten aufwiesen als Chloride von Hauptgruppenmetallen. Dies zeigte sich beim Einsatz von Übergangsmetallchloriden in Umsätzen von bis zu 45% und weniger als 10% beim Einsatz von Hauptgruppenmetallchloriden, wenn 1 mol% Metallchlorid eingesetzt wurden.

Die Kombination verschiedener Metallchloride mit CuCl_2 wirkte sich in einigen Fällen positiv auf die Aktivität des Katalysatorsystems aus. So stieg der Umsatz bei der Verwendung von jeweils 1 mol% Metallchlorid und 1 mol% CuCl_2 für Hauptgruppenmetallchloride auf 25-40% und für Nebengruppenmetallchloride auf 40-50%.

Bei diesen Reaktionen und denen, bei welchen das Metallchlorid und das CuCl_2 in semimolaren Verhältnissen dem Substrat zugegeben wurden, wurde die Bildung von **15** beobachtet. Es wurde ebenfalls gefunden, dass die quantitative Bildung dieses Produktes auch ohne Oxidationsmittel stattfindet, wenn stöchiometrische Mengen der Metallchloride eingesetzt wurden. Darüber hinaus wurde beobachtet, dass **15** durch das Einwirken von H_2O_2 zu **1** bzw. **4** hydrolysiert bzw. oxidiert werden kann. Der Einfluss von Sauerstoff aus der Umgebungsluft hatte dabei keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktion.

Es fiel auf, dass der Einsatz von Lewis-Säuren (SbCl_3 , ZnCl_2) die Hydrolyse von **15** und damit die Bildung von **1** oder **4** inhibiert.

Wie schon bei den Reaktionen mit Luft bzw. Sauerstoff als Oxidationsmittel konnte auch bei der Verwendung von Wasserstoffperoxid keine Umsetzung der Methylbenzene beobachtet werden. Des Weiteren wurde die Bildung von dimeren Produkten bei der Reaktion von **3** in teilweise großem Umfang beobachtet.

5. Fazit

Das Ziel der Versuche zu den Methylierungsreaktionen, *m*-Kresol selektiv zu 2,3,6-Trimethylphenol bzw. den *o*-methylierten Produkten 2,3-Xylenol und 2,5-Xylenol zu methylieren, wurde erreicht. Mit dem Einsatz von Eisen- oder Eisen-Aluminium-Mischkatalysatoren konnten Selektivitäten >90% erzielt werden.

Die Umsätze an *m*-Kresol waren bei diesen Reaktionen allerdings auf einem sehr niedrigen Niveau. Um die Raum-Zeit-Ausbeuten zu steigern, ist eine weitere Optimierung des Reaktionssystems nötig.

Im Gegensatz zu den Methylierungen ist es bei den Versuchen zur Oxidation methylierter Benzenderivate nicht gelungen, 2,3,5-Trimethylphenol selektiv zu Trimethylhydrochinon bzw. Trimethylchinon zu oxidieren. Vielmehr konnte gezeigt werden, dass 2,3,5-Trimethylphenol schwerer zu oxidieren ist als sein Isomer 2,3,6-Trimethylphenol. Dies äußert es sich in niedrigeren Umsätzen und größeren Anteilen an Nebenprodukten.

Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten darauf hin, dass das chlorierte Produkt von 2,3,5-Trimethylphenol, 4-Chlor-2,3,5-trimethylphenol, ein Zwischenprodukt bei der Synthese von Trimethylhydrochinon bzw. Trimethylchinon ist. Selbiges wurde für dimere Verbindungen gefunden.

6. Experimenteller Teil

6.1. Verwendete Chemikalien und Geräte

Verwendete Chemikalien

Tabelle 25: Verwendete Chemikalien

Chemikalien	Reinheit / Gehalt	Hersteller
Substrate/Edukte		
Trimethylhydrochinon	97% (HPLC / GC)	Fluka
2,3,5-Trimethylphenol	99% (GC)	Aldrich
2,3,6-Trimethylphenol	97% (GC)	Fluka
2,6-Dimethylphenol	99% (GC)	Aldrich
1,2,4-Trimethylbenzen	≥ 99% (GC)	Fluka
2,4-Dimethylbenzen, <i>p</i> -Xylen	≥ 99% (GC)	Fluka
<i>m</i> -Kresol	≥ 99% (GC)	Aldrich
2,3,5-Trimethylanisol	> 97% (GC)	TCI
2,3,5-Trimethylanisol	>99%	DSM
Heterogene Katalysatoren		
Pt/Al ₂ O ₃ (5 Ma%), dry, Degussa type F214 KY/D		Aldrich
Pt/C (5 Ma%), wet, Degussa type F2101 RA/W		Aldrich
Pd/Al ₂ O ₃ (5 Ma%), dry, Degussa type E214 R/D		Aldrich
Pd/C (5 Ma%), wet, Degussa type E1002 U/W		Aldrich
Polyoxometallate		
Na ₃ [P(W ₃ O ₁₀) ₄]	99%	Fluka
Na ₂ H[PO ₄ (WO ₃) ₁₂]	99%	Fluka
Na ₆ [WO ₄ (WO ₃) ₉]×H ₂ O	98%	Fluka
(NH ₄) ₆ H ₂ [W ₁₂ O ₄₀]×nH ₂ O	99%	Fluka
Trägermaterialien		
Titansilikalit (nanopowder, <50 nm)	99,8%	Aldrich
Cer(IV)-oxid (nanopowder, < 50 nm)	99%	Aldrich
TRISOPERL ^{® a)}		VitraBio
MgO (beads, ~30 mesh)	98%	Aldrich
Katalysatorprecursor		
Fe(acac) ₃	99,9%	Aldrich
Ni(NO ₃) ₂ ×6H ₂ O	99,9%	Aldrich
[Ag(COD)(hfacac)]	99%	Aldrich
Cu(AcO) ₂	98%	Fluka
Cu(acac) ₂	99,9%	Aldrich
Cu(NO ₃) ₂ ×2,5H ₂ O	98%	Aldrich
CuCl ₂	97%	Aldrich
Co(NO ₃) ₂ ×6H ₂ O	≥ 98%	Fluka
Fe(NO ₃) ₃	98,5%	Merck
FeSO ₄	98%	Fluka
Fe(AcO) ₃	99%	Aldrich
K ₄ [Fe(CN) ₆]×3H ₂ O	96%	Merck
K ₃ [Fe(CN) ₆]×3H ₂ O	97%	Merck
FeCp ₂	99%	Aldrich
[FeCp(CO) ₂] ₂	99%	Aldrich

FeCl ₂	98%	Merck
FeCl ₃	99%	Aldrich
Al(i-PrO) ₃	98,5%	Aldrich
Ti(EtO) ₄	ca. 95%	Merck
Pd(AcO) ₂	98%	Aldrich
MoO ₂ (acac) ₂	99,9%	Aldrich
K-(L)-Tartrat	99%	Fluka
Metallchloride		
CuCl ₂ ×2H ₂ O	99%	Aldrich
CuCl	97%	Aldrich
LiCl	99%	Fluka
NaCl	99%	Fluka
KCl	99%	Fluka
MgCl ₂	99%	Sigma
BaCl ₂	99%	Aldrich
SrCl ₂	99,9%	Aldrich
CaCl ₂ ×2H ₂ O	≥ 99,5%	Merck
AlCl ₃	≥ 99%	Fluka
ZnCl ₂	≥ 98%	Merck
NiCl ₂	> 98%	Merck
SbCl ₃	≥ 99%	Aldrich
FeCl ₃ ×6H ₂ O	> 99%	Fluka
FeCl ₂	>99%	Aldrich
RuCl ₃	99,98%	Aldrich
LaCl ₂ ×7H ₂ O	> 99%	Aldrich
Andere Metallverbindungen		
CuSO ₄ ×5H ₂ O	99,9%	Aldrich
CuBr	> 98%	Riedel-de Haen
Fe(III)-citrat	>98%	Aldrich
Fe ₂ O ₃	>99%	Aldrich
Oxidationsmittel und Gase		
Wasserstoffperoxid (wässrig; verschiedene Konzentrationen)		Aldrich
TBHP (wässrig; 70 Ma%)		Alfa Aesar
H ₂ O ₂ -Harnstoff-Addukt (28 Ma% H ₂ O ₂)		Fluka
O ₂	≥ 99,995%	Linde
Ar	99,999%	Linde
N ₂	99,999%	Linde
CO ₂	≥ 99,5%	Linde
Lösungsmittel		
Acetonitril (ACN)	99%	Alfa Aesar
Methanol	≥ 99% (GC)	VWR
<i>n</i> -Heptan	100%	Merck
Ethanol	≥ 99%	Merck
<i>n</i> -Butanol	>99,9%	Merck
Glykoldimethylether (Diglyme)	> 99%	Fluka
Ethylacetat	> 99%	Merck
2-Propanol	> 99%	Sasol Werk Moars
Cyclohexan	>99,9%	Merck
Dichlormethan	>99%	Aldrich
Benzen	99,5%	Aldrich
Aceton	>99%	Brenntag GmbH
<i>tert</i> -Butylmethylether(MTBE)	99,7%	Aldrich
Chloroform	>99,8%	Fluka
Diethylether	>99,9%	Merck
Pentan	>99%	Merck

THF	>99%	Merck
<i>n</i> -Hexan	95%	Brenntag GmbH
<i>n</i> -Butylacetat	>99%	Merck
Toluen	99%	Brenntag GmbH
Ethyenglykol	>99%	J. T. Baker
Dibutylether	99%	Merck

^{a)} TRISOPERL®, Partikelgröße: 100-200 µm, mittlerer Porendurchmesser: 55 nm, spezifische Oberfläche: 94 m² g⁻¹, spezifisches Porenvolumen: 1256 mm³ g⁻¹.

Verwendete Geräte

Tabelle 26: Verwendete Geräte

Gerät	Hersteller
HP 5890 Series II (GC-FID)	Fa. Agilent
HP 6890 N / 5972 MS (GC/MS)	Fa. Agilent
Spectroflame (ICP-OES)	Fa. Spectro
DTG-60 (TGA/DTA)	Fa. Shimadzu
Spectrum 100 FT-IR Spectrometer (FTIR)	Fa. Perkin Elmer
Elementar Analysator Vario EL III (EA)	Fa. Analytik Jena
Carousel 6 Place Reaction Station	Fa. Radleys
MIs 1200 pyro (Muffelofen)	Fa. MLS
Muffelofen N11/HR	Fa. Nabertherm
Quantum 2000 (XPS)	PHI Co. Chanhassen, MN, USA

6.2. Herstellung der heterogenen Katalysatoren

Die Herstellung der unterschiedlichen Katalysatoren erfolgte, bis auf eine Ausnahme (TiO_2/TP), nach dem Verfahren der klassischen Nassimprägnierung, zum Teil gefolgt von einer anschließenden Calcinierung der Katalysatorvorstufe. Im Allgemeinen lief die (gesamte) Herstellung nach folgenden Schritten ab:

- I. Auflösen des Katalysatorprecursors (Metallverbindung) in 50 ml eines geeigneten Lösungsmittels
- II. Zugabe des Trägermaterials
- III. Behandlung der Mischung mit Ultraschall für etwa fünf Minuten und/oder Rühren der Mischung für eine Stunde
- IV. Entfernung des Lösungsmittels unter verringertem Druck (Rotationsverdampfer)
- V. Calcinierung der so erhaltenen (Prä-)Katalysatoren bei spezifischen Temperaturen.

6.2.1 Gasphasenmethylierungen

Für die nach dem Verfahren der Nassimprägnierung hergestellten Katalysatoren, die für die Gasphasenmethylierung von **5** eingesetzt wurden, wurde ausschließlich Magnesiumoxid als Trägermaterial verwendet. In der Regel wurde 25 g Trägermaterial bei der Herstellung einer Charge neuen Katalysators eingesetzt. Der Massengehalt der aufgetragenen Elemente findet sich in der Bezeichnung wieder. So enthält beispielsweise der Katalysator Fe(1)MgO 1 Ma% Fe, der Katalysator Fe(0,6)Mo(0,4)MgO dagegen 0,6 Ma% Fe und 0,4 Ma% Mo.

Alle Katalysatoren wurden nach dem Calcinieren ohne eine weitere Vorbehandlung in der Testreaktion nach Schema 5 (Kapitel 3.2.) getestet.

Verschiedene Eisenverbindungen wurden als mögliche Precursorverbindungen getestet. Eine Übersicht über die getesteten Eisenverbindungen und die dazu verwendeten Lösungsmittel gibt Tabelle 27.

Tabelle 27: Hergestellte Eisen-MgO-Katalysatoren für die Methylierung

Bezeichnung	Precursor	Beladung	Lösungsmittel
Fe(1)MgO	Fe(acac) ₃	1 Ma% Fe	Ethylacetat
Fe(0,5)MgO	Fe(acac) ₃	0,5 Ma% Fe	Wasser
Fe(0,1)MgO	Fe(acac) ₃	0,1 Ma% Fe	Wasser
Fe(0,05)MgO	Fe(acac) ₃	0,05 Ma% Fe	Wasser
Fe(2)MgO	Fe(acac) ₃	2 Ma% Fe	Wasser
Fe(1)MgO-N	Fe(NO ₃) ₃	1 Ma% Fe	Wasser
Fe(1)MgO-S	FeSO ₄	1 Ma% Fe	Wasser
Fe(1)MgO-C2	FeCl ₂	1 Ma% Fe	Wasser
Fe(1)MgO-C3	FeCl ₃	1 Ma% Fe	Wasser
Fe(1)MgO-A	Fe(AcO) ₃	1 Ma% Fe	Ethanol
Fe(1)MgO-H2	K ₄ [Fe(CN) ₆]×3H ₂ O	1 Ma% Fe	Wasser
Fe(1)MgO-H3	K ₃ [Fe(CN) ₆]	1 Ma% Fe	Wasser
Fe(1)MgO-Cp	FeCp ₂	1 Ma% Fe	Ethylacetat
Fe(1)MgO-Di	[FeCp(CO) ₂] ₂	1 Ma% Fe	Ethanol
Fe(1)K(0,02)MgO	Fe(acac) ₃ / K-Tartrat	1 Ma% Fe / 0,02 Ma% K	Wasser
Fe(0,6)Mo(0,4)MgO	Fe(acac) ₃ / MoO ₂ (acac) ₂	0,6 Ma% Fe / 0,4 Ma% Mo	Wasser
Fe(5)MgO	Fe(acac) ₃	5 Ma% Fe	Wasser
Al(1)MgO	Al(<i>i</i> -PrO) ₃	1 Ma% Al /	Ethylacetat
Al(0,5)MgO	Al(<i>i</i> -PrO) ₃	0,5 Ma% Al /	Ethylacetat
Al(0,1)MgO	Al(<i>i</i> -PrO) ₃	0,1 Ma% Al /	Ethylacetat
Al(0,05)MgO	Al(<i>i</i> -PrO) ₃	0,05 Ma% Al /	Ethylacetat
Al(1)Fe(1)MgO	Al(<i>i</i> -PrO) ₃ / Fe(acac) ₃	1 Ma% Al / 1 Ma% Fe	Ethylacetat / Wasser
Al(1)Fe(0,5)MgO	Al(<i>i</i> -PrO) ₃ / Fe(acac) ₃	1 Ma% Al / 0,5 Ma% Fe	Ethylacetat / Wasser
Al(1)Fe(0,1)MgO	Al(<i>i</i> -PrO) ₃ / Fe(acac) ₃	1 Ma% Al / 0,1 Ma% Fe	Ethylacetat / Wasser
Al(1)Fe(0,05)MgO	Al(<i>i</i> -PrO) ₃ / Fe(acac) ₃	1 Ma% Al / 0,05 Ma% Fe	Ethylacetat / Wasser

Die Calciniierung der Präkatalysatoren erfolgte üblicherweise im Muffelofen bei 300 °C für 3 h (zusätzlich einer Aufheizzeit von 45 min). Davon abweichend wurden Chargen von Fe(1)MgO für unterschiedliche Zeiten und bei unterschiedlichen Temperaturen calciniert. Eine Übersicht dazu findet sich in Kapitel 3.3.2 in Tabelle 5.

Um die Beeinflussung der Testreaktion durch die Wechselwirkung mit anderen Metallen zu untersuchen, wurden weiterhin Katalysatoren mit K, Mo und einem erhöhten Fe-Gehalt präpariert. Die Imprägnierung erfolgte simultan (beide Precursorverbindungen wurden in einer Ethylacetatlösung vorgelegt), sodass von einer homogenen Verteilung der Metalle ausgegangen werden konnte. Die Präkatalysatoren wurden für drei Stunden (Aufheizdauer: 45 min) bei 300 °C an Luft im Muffelofen calciniert. Die so hergestellten Katalysatoren sind in Tabelle 27 aufgelistet.

Zusätzlich sollten Al₂O₃-Materialien als Träger bzw. als Katalysatoren in der Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol zum Einsatz kommen. Um die Partikelbeschaffenheit und die Partikelgrößenverteilung der ursprünglichen Katalysatoren beizubehalten, wurde versucht, die MgO-Partikel mit Al₂O₃ zu beschichten. Hierzu wurde als Precursor Al(*i*-PrO)₃ verwendet. Somit wurden core-shell-Katalysatoren hergestellt, bestehend aus einem MgO-Kern und einer

Al₂O₃-Schale. Als Lösungsmittel für die Imprägnierung wurde Ethylacetat verwendet. Zudem erfolgte die Beschichtung bei 50 °C. Die so erhaltenen Präkatalysatoren wurden für 3 h bei 400 °C im Muffelofen calciniert. Tabelle 13 in Kapitel 3.2.2 gibt einen Überblick über die hergestellten Al-haltigen Katalysatoren. Im Folgenden wurde der Katalysator Al(1)MgO als Träger für die Herstellung weiterer Katalysatoren genutzt. Dazu wurde Al(1)MgO mit Fe beschichtet (Precursor = Fe(acac)₃). Mithilfe dieser Katalysatoren sollte die Auswirkung der Wechselwirkung von Al und Fe auf die Reaktion nach Schema 2 untersucht werden. Die Al-Fe-Mischkatalysatoren sind ebenfalls in Tabelle 27 aufgeführt.

Die Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Reaktion erfolgte mittels TGA und IR-Spektrometrie. Des Weiteren wurde der Eisengehalt der Katalysatoren durch gravimetrische Untersuchungen und nach Aufschluss mittels ICP-OES überprüft.

6.2.2 Oxidationsreaktionen

Die meisten der eigens für die Oxidation der Methylphenole hergestellten heterogenen Katalysatoren basieren auf TRISOPERL® (TP) als Trägermaterial. Bei TP handelt es sich um kleine Kügelchen aus porösem Glas. Die Verwendung von diesem porösen Glas als Trägermaterial für heterogene Katalysatoren hat sich bei verschiedenen Reaktionen wie beispielsweise Kreuzkupplungen [139] und Hydrierungen [131, 140, 141] bewährt. Dabei ist zu beachten, dass aufgrund der gerüstartigen Struktur von TP die höchste Temperatur für eine thermische Behandlung bei 450 °C liegt [131], da es ansonsten zum Zusammensintern der Porenstruktur und damit einhergehend zu einer Verringerung der Katalysatoroberfläche kommen kann [139].

Die für die Flüssigphasenoxidation hergestellten Katalysatoren wurden – mit Ausnahme zweier (**X** und **W**) – mittels Nassimprägnierung und anschließender Calcinierung im Muffelofen bei 300 °C für 3 h hergestellt. Die Ansätze erfolgten im 1- bzw. 2-Grammmaßstab (bezogen auf das Trägermaterial).

Die entsprechende Menge Metallprecursor wurde in 50 ml eines geeigneten Lösungsmittels vorgelegt, der Katalysatorträger zugegeben und bei Raumtemperatur für 1 h gerührt bzw. für 5 min im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Danach wurden die so erhaltenen Präkatalysatoren für 3 h bei 300 °C im Muffelofen calciniert. Tabelle 28 gibt einen Überblick über die hergestellten Katalysatoren, deren Beladung mit der aktiven Komponente (Metall), die eingesetzten Precursorverbindungen und die verwendeten Lösungsmitteln.

Tabelle 28:Hergestellte Katalysatoren für die Oxidation von Phenolen

Katalysator	Bezeichnung	Precursor	Träger	Lösungsmittel	Beladung (Ma%)
Pd/TP	E	Pd(AcO) ₂	TP	Aceton	1
Pd/CeO ₂	G	Pd(AcO) ₂	CeO ₂	Aceton	5
Pd/Titansilikalit	H	Pd(AcO) ₂	Titansilikalit	Aceton	5
Cu/TP	N	Cu(acac) ₂	TP	Aceton	5
Ni/TP	O	Ni(NO ₃) ₂	TP	Aceton	5
Fe/TP	P	Fe(acac) ₃	TP	Aceton	5
Ag/TP	Q	[Ag(COD)(hfacac)]	TP	Aceton	5
Cu/TP	R	Cu(AcO) ₂	TP	Ethanol	5
Co/TP	S	Co(NO ₃) ₂	TP	Ethanol	5
Co/Cu/TP	T	Cu(AcO) ₂ +Co(NO ₃) ₂	TP	Ethanol	5/5 (Cu/Co)
Cu+Co/TP	U	Co(NO ₃) ₂	Cu/TP = R	Ethanol	5/5 (Co/Cu)
Co+Cu/TP	V	Cu(AcO) ₂	Co/TP = S	Ethanol	5/5 (Cu/Co)
CuCl ₂ /TP	W	CuCl ₂	TP	Ethanol	5
Ti/TP	X	Ti(EtO) ₄	TP	Ethanol	5

Um Wechselwirkungen zwischen zwei Metallen aufklären zu können, welche sich auf die durchgeführten Reaktionen auswirken können, wurden Mischkatalysatoren **T-V** mit Cu und Co hergestellt. Dabei wurden sowohl beide Metalle gleichzeitig auf den Träger aufgebracht als auch nacheinander, d.h. erst wurde ein Metallprecursor auf den Träger aufgebracht, der entstandene Präkatalysator calciniert, erst danach der zweite Metallprecursor aufgebracht und nochmals calciniert.

Katalysator **W** wurde analog obiger Vorschrift hergestellt, allerdings entfiel der Calcinierungsschritt.

Für die Herstellung von **X** wurde ähnlich wie oben beschrieben der Precursor im Lösungsmittel gelöst, der Träger zugegeben und diese Mischung für fünf Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde jedoch der Precursor (Ti(EtO)₄) durch tropfenweise Zugabe von etwa 25 ml Wasser hydrolysiert, wodurch es zum Ausfallen von Ti(OH)₄ kam. Anschließend wurde das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt. Um restliches Wasser aus dem Präkatalysator zu entfernen, wurde 50 ml Dichlormethan aufgenommen und erneut abrotiert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt, bis ein rieselfähiges Pulver entstand. Der so erhaltene trockene Präkatalysator wurde ebenfalls bei 300 °C für 2 h im Muffelofen calciniert.

6.3. Durchführung der Gasphasenmethylierungen

Für die Durchführung der Methylierungsreaktionen wurde ein Quarzglasrohrreaktor mit einem Durchmesser von 20 mm verwendet, welcher mit Hilfe einer Widerstandsheizung auf die gewünschte Temperatur geheizt wurde. 10 g des jeweiligen Katalysators wurden als 20 mm hohes Festbett mit einer Schüttdichte von $1,59 \text{ g cm}^{-3}$ auf eine eingeschmolzene Quarzfritte aufgebracht. Oberhalb und unterhalb des Katalysators wurde je eine Schicht Quarzwolle in den Reaktor eingebracht. Um eine gleichmäßige Verdampfung und gute Verteilung des Substrates im Reaktorquerschnitt zu gewährleisten, wurde oberhalb der Katalysatorschicht eine fünf Zentimeter starke Schicht von Raschigringen (Quarzglas) eingebracht. Die Mischung aus **5** und Methanol im Molverhältnis von 1:8 wurde über eine HPLC-Pumpe mit einem Volumenstrom von $0,1\text{-}0,2 \text{ ml min}^{-1}$ in den Reaktor befördert und auf den Raschigringen oberhalb der Katalysatorschüttung verdampft. Zum Transport der Reaktanden wurde Stickstoff mit einem Volumenstrom von 120 ml min^{-1} von oben durch den Reaktor geleitet. Stickstoff wurde, bevor er in den Reaktor gelangte, durch Diglyme geleitet, welches auf 80 °C temperiert wurde.

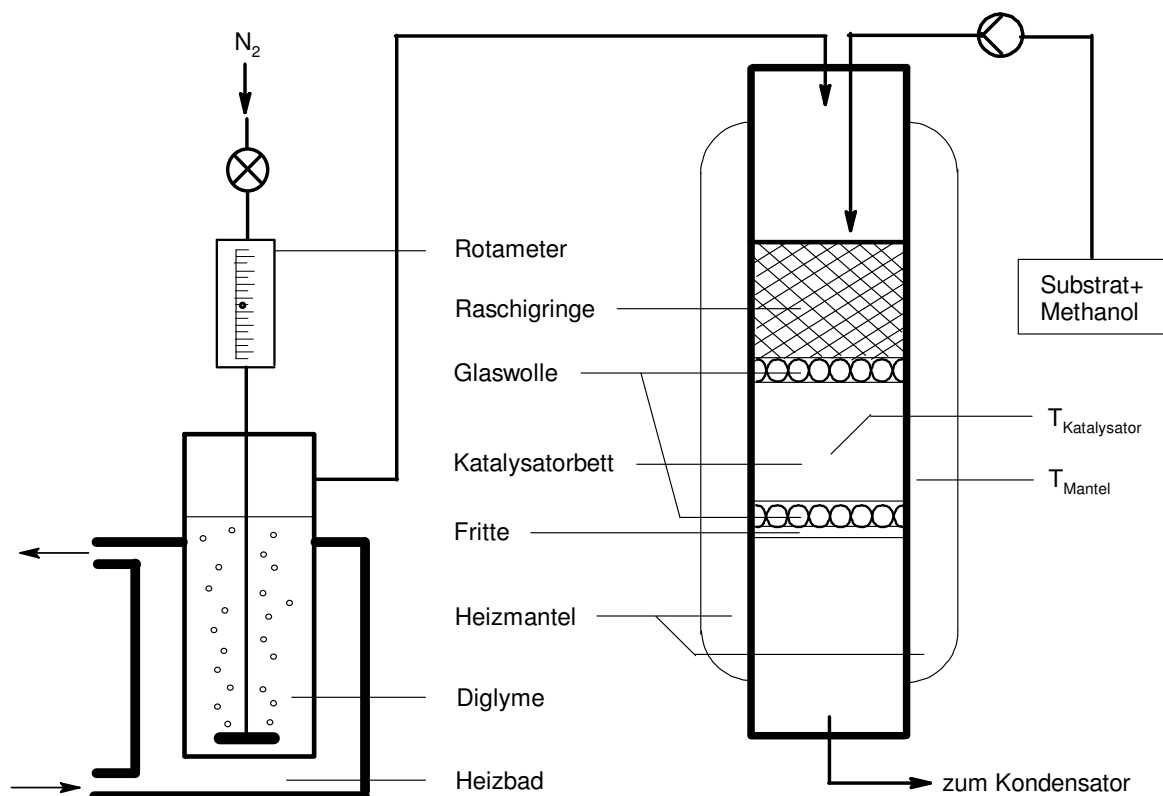


Abbildung 55: Schematischer Aufbau des Reaktors für die Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol

Der Stickstoffstrom hatte am Eingang des Reaktors dadurch eine Temperatur von ca. 80 °C, wodurch die Verdampfung der Substratmischung unterstützt wurde. Die gemittelte Verweilzeit der Reaktanden im Katalysatorbett betrug bei den oben genannten Bedingungen 0,3 s.

Die Temperatur innerhalb des Katalysatorbettes wurde mit Hilfe eines Temperatursensors kontrolliert. Der Temperaturunterschied zwischen der Katalysatorschüttung und dem Heizmantel betrug maximal 50 K. Am unteren Ende des Reaktors wurden die Reaktanden in einem Kondensator bei maximal 10 °C aufgefangen und gaschromatographisch untersucht. Der Aufbau des Reaktors ist in Abbildung 55 schematisch dargestellt.

Zusätzlich zur Untersuchung der verschiedenen Katalysatoren wurden die Förderrate der Substratmischung, der Volumenstrom und die Reaktionstemperatur variiert, um die Einflüsse dieser Faktoren zu untersuchen.

6.4. Durchführung der Oxidationsreaktionen

Für die Oxidationsversuche wurden unterschiedlich substituierte Benzenderivate eingesetzt. Schema 7 in Kapitel 4.2. gibt eine Übersicht über die verwendeten Substrate.

Die für die Oxidationsreaktionen verwendeten Katalysatoren sind in Tabelle 19 in Kapitel 4.2.3 aufgelistet. Weiterhin wurden verschiedene Metallchloride sowie Kupfer- und Eisensalzen nach Tabelle verwendet.

Tabelle 29: Metallchloride sowie Kupfer- und Eisensalze für die Oxidationsreaktionen

Katalysator	Bezeichnung	Verwendete Menge^{a)} [mg]
LiCl		1 bzw. 50 mol%
NaCl		1 bzw. 50 mol%
KCl		1 bzw. 50 mol%
MgCl ₂		1 bzw. 50 mol%
CaCl ₂		1 bzw. 50 mol%
SrCl ₂		1 bzw. 50 mol%
BaCl ₂		1 bzw. 50 mol%
AlCl ₃		1 bzw. 50 mol%
SbCl ₃		1 bzw. 50 mol%
CuCl ₂ ×2H ₂ O		1 bzw. 50 mol%
CuCl ₂		1 bzw. 50 mol%
CuCl		1 bzw. 50 mol%
ZnCl ₂		1 bzw. 50 mol%
LaCl ₃ ×7H ₂ O		1 bzw. 50 mol%
FeCl ₂		1 bzw. 50 mol%
FeCl ₃ ×6H ₂ O		1 bzw. 50 mol%
RuCl ₃		1 bzw. 50 mol%
CuBr		1 bzw. 50 mol%
Cu(acac) ₂		1 bzw. 50 mol%
Cu(AcO) ₂		1 bzw. 50 mol%
Fe ₂ O ₃		1 bzw. 50 mol%
FeCl ₂		1 bzw. 50 mol%
FeSO ₄		1 bzw. 50 mol%
FeCl ₃ ×6H ₂ O		1 bzw. 50 mol%
Fe(NO ₃) ₃		1 bzw. 50 mol%
Fe(AcO) ₃		1 bzw. 50 mol%
Fe(III)-citrat		1 bzw. 50 mol%
Fe(acac) ₃		1 bzw. 50 mol%

^{a)} die Angaben mit mol% beziehen sich auf die eingesetzte Stoffmenge des jeweiligen Substrates

6.4.1 Oxidationen mit Wasserstoffperoxid

Die Oxidationsreaktionen, bei denen Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel genutzt wurde, wurden in einem Mehrfachreaktor „Carousel 6 Place Reaction Station“ (F.a Radleys) durchgeführt. Für einen Ansatz wurden 20 bzw. 10 mmol Substrat, der jeweilige Katalysator, eine entsprechende Menge H_2O_2 und etwaige Zusätze (Metallhalogenide) in einen 250 ml Einhalskolben gegeben und in 30 ml des entsprechenden Lösungsmittel gelöst bzw. suspendiert. In einigen Fällen wurden die Reaktionskolben unter eine Gasatmosphäre (Ar , N_2 , CO_2) gesetzt, ansonsten fanden die Reaktionen an Luft statt. Zum Teil wurde bereits vor Beginn der Reaktion (also vor Zugabe des Oxidationsmittels) eine Probe (≈ 1 ml) für die gaschromatographische Untersuchung entnommen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über mehrere Temperaturstufen erhitzt. Nach Erreichen der jeweiligen Reaktionstemperatur wurde eine weitere Probe und folgend jeweils stündlich eine Probe entnommen. Während der gesamten Reaktionszeit wurde das Gemisch gerührt.

Zusätzlich wurde der Gehalt an Wasserstoffperoxid in der Reaktionsmischung während der Reaktion durch manganometrische Titration verfolgt.

6.4.2 Oxidationen mit Luft

Für die Oxidationen mit Luft wurde technische Druckluft (2 bar) mit einem Volumenstrom von 500 ml min^{-1} verwendet. Dazu wurden 20 mmol Substrat und 100 mg des jeweiligen Katalysators in einen Dreihalskolben gegeben und in einem Gemisch aus 50 ml *n*-Butanol und 5 ml Ethylacetat gelöst. Die Luft wurde durch ein Gaseinleitungsrohr direkt in die Reaktionsmischung eingeleitet. Die Reaktionsgemische wurden für 24 h bei 120°C unter Rückfluss gerührt. Etwa 45 min nach Beginn der Reaktion wurde die gewünschte Reaktionstemperatur im Ölbad und im Reaktionskolben erreicht. In bestimmten Zeitabständen wurden den Reaktionslösungen Proben entnommen, die mittels GC-FID und GC-MS untersucht wurden.

6.4.3 Oxidationen mit Sauerstoff

Für die Oxidationen, bei denen Sauerstoff als Oxidationsmittel zur Anwendung kam, wurden in einem Dreihalskolben 20 mmol Substrat, eine entsprechende Menge an Katalysators (100 mg Pd/C oder 10 mmol = 1.3445 g CuCl₂) in einem Gemisch von 50 ml Glykoldimethylether und 5 ml Ethylacetat gelöst bzw. suspendiert. Durch ein Gaseinleitungsrohr wurde Sauerstoff (2 bar) mit einer Flussrate von 80 ml min⁻¹ durch die Lösung geleitet. Die Reaktionsgemische wurden für 7 h bei 120 °C unter Rückfluss gerührt. Die Temperatur der Kühlflüssigkeit wurde dabei auf 10 °C eingestellt. Etwa 45 min nach Beginn der Reaktion war die gewünschte Ölbadtemperatur erreicht und wurde auch im Reaktionskolben gemessen. In gewissen Zeitabständen wurden der Lösung Proben entnommen, welche mittels GC-FID und GC-MS analysiert wurden.

6.5. Analytik und Charakterisierung der heterogenen Katalysatoren

Die Untersuchung der Reaktionslösungen erfolgte mittels Gaschromatographie. Zur Substanzidentifizierung wurde auf die GC-MS und auf Testsubstanzen zurückgegriffen, die Bestimmung der Reaktionsverläufe hinsichtlich Umsatz, Ausbeute und Selektivität wurde durch Verwendung von GC-FID durchgeführt. Die Katalysatoren für die Methylierungen wurden mittels FT-IR, ICP-OES, TGA und Elementaranalyse untersucht. Die heterogenen Katalysatoren für die Oxidationsreaktionen wurden hingegen mit ICP-OES und XPS analysiert. Niederschläge, die während der Oxidation mit Wasserstoffperoxid mit Kupferhalogeniden als Katalysator ausfielen, wurden mittels FT-IR untersucht.

6.5.1 Gaschromatographie

Die chromatographischen Analysen zum Nachvollziehen des Reaktionsverlaufes wurden an einem Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID; HP 5890 Series II) durchgeführt. Bei allen Untersuchungen wurden eine HP 5-Säule (30 m × 0,32 mm × 0,25 µm) verwendet. Nachfolgend sind die Bedingungen für die Messungen der Proben der Gasphasenmethylierungen und den Oxidationsreaktionen aufgeführt:

Methylierungsreaktionen:

Injektor:	$T = 250\text{ °C}$; Injektionsvolumen = 2 µl
Trägergas:	Wasserstoff
Säulendruck:	7 psi
T-Programm:	80 °C, 20 K min ⁻¹ bis 110 °C, 2 K min ⁻¹ bis 130 °C, 25 K min ⁻¹ bis 300 °C (2,7 min)
Detektor:	FID, $T = 300\text{ °C}$

Oxidationsreaktionen:

Injektor: $T = 200\text{ °C}$; Injektionsvolumen: $1\ \mu\text{l}$
Trägergas: Wasserstoff
Säulendruck: 7 psi
T-Programm: 100 °C , $5\ \text{K min}^{-1}$ bis 120 °C , $20\ \text{K min}^{-1}$ bis 300 °C (6 min)
Detektor: FID, $T = 300\text{ °C}$

Die chromatographischen Analysen zur Substanzidentifizierung wurden an einem Gaschromatographen mit massenselektivem Detektor (GC/MS; HP 6890 N / 5972 MS) der Firma Agilent durchgeführt. Auch bei diesen Untersuchungen kam ausschließlich eine HP 5-Säule ($30\ \text{m} \times 0,32\ \text{mm} \times 0,25\ \mu\text{m}$) zur Anwendung. Nachfolgend sind wieder die Bedingungen für die Messung der Proben der Gasphasenmethylierungen und der Oxidationsreaktionen aufgeführt:

Methylierungsreaktionen:

Injektor: $T = 250\text{ °C}$; Injektionsvolumen = $1\ \mu\text{l}$
Trägergas: Helium
Säulendruck: 7 psi
T-Programm: 80 °C , $20\ \text{K min}^{-1}$ bis 110 °C , $2\ \text{K min}^{-1}$ bis 130 °C ,
 $25\ \text{K min}^{-1}$ bis 300 °C (2,7 min)
Detektor: Elektronenstoßionisation; $E = 70\ \text{eV}$

Oxidationsreaktionen:

Injektor: $T = 200\text{ °C}$; Injektionsvolumen: $1\ \mu\text{l}$
Trägergas: Helium
Säulendruck: 7 psi
Programm: 100 °C , $5\ \text{K min}^{-1}$ bis 120 °C , $20\ \text{K min}^{-1}$ bis 300 °C (6 min)
Detektor: Elektronenstoßionisation, $E = 70\ \text{eV}$

6.5.2 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die Untersuchungen mittels ICP-OES wurden an einem Spectroflame der Fa. Spectro durchgeführt. Das Gerät wurde für Fe, Cu und Co im Bereich von 9 – 90000 $\mu\text{g l}^{-1}$ kalibriert.

Katalysatoren für die Methylierungsreaktionen wurden auf ihren Eisengehalt untersucht. Um die Proben auf die Vermessung vorzubereiten, wurden 250 mg des jeweiligen Katalysators in 2,5 ml konzentrierter HCl (37 Ma%) bei 80 °C gelöst. Dazu wurde die Mischung für 1 h bei 80 °C unter Rückfluss gerührt. Die so erhaltenen Lösungen wurden mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt und anschließend untersucht.

Einige Katalysatoren für die Oxidationsreaktionen wurden auf ihren Gehalt an Cu und/oder Co hin ebenfalls mittels ICP-OES analysiert. Zur Vorbereitung der Proben wurden 10-50 mg des jeweiligen Katalysators genau eingewogen. Die Proben wurden dann abwechselnd mit je 2 ml Königswasser bzw. konzentrierter Salpetersäure versetzt und eingedampft, bis bei der letzten Zugabe keine festen Metallablagerungen mehr visuell zu erkennen waren. Die auf diese Weise aufgeschlossenen Proben wurden anschließend in 1 ml Königswasser aufgenommen, mit 10 ml Wasser aufgefüllt und anschließend untersucht.

6.5.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Ausgewählte Katalysatoren für die Oxidationsreaktionen wurden mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie untersucht. Dabei wurden Proben des jeweiligen Katalysators vor der Reaktion, nach der Reaktion und im uncalcinierten Zustand analysiert.

Die Untersuchungen wurden an einem Quantum 2000 der Fa. PHI Co. Chanhassen, MN, USA durchgeführt. Bei der eingesetzten Strahlungsquelle handelte es sich um eine monochromatische Al K α Quelle mit einer Photonenenergie von 1486,7 eV. Die Proben wurden ohne weitere Vorbehandlung vermessen.

6.5.4 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrischen Messungen zur Untersuchung der Katalysatoren der Methylierungsreaktionen wurden an einem DTG-60 der Fa. Shimadzu durchgeführt. Das Tiegelmaterial war Platin und als Referenzverbindung für die DTA wurde $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ verwendet.

Stickstoff, welcher mit einer Förderrate von 30 ml min^{-1} über die Proben geleitet wurde, diente als Spülgas. Die Heizrate betrug 10 K min^{-1} und die Auswertung der Messungen erfolgte im Temperaturbereich zwischen $200\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.5.5 FTIR-Spektroskopie

IR-spektroskopische Untersuchungen wurden an einem Spectrum 100 FT-IR Spectrometer der Fa. Perkin Elmer, ausgestattet mit einem ATR-Messsystem, durchgeführt.

Proben der Katalysatoren für die Gasphasenmethylierung wurden vorbereitend in einem Achatmörser homogenisiert. Referenzproben der eingesetzten Eisenverbindungen nach Tabelle 25 wurden ohne Vorbehandlung vermessen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte gegen eine Blindwertmessung mit MgO.

Die Niederschläge, die während der Oxidationsreaktionen ausfielen, wurden unter Stickstoff bzw. unter Luft getrocknet. Die Aufnahme dieser Proben erfolgte gegen Luft als background. Zum Vergleich wurden Referenzproben von CuCl, CuCl₂ und CuCl₂·2H₂O vermessen.

6.5.6 Elementaranalyse

Um den Gehalt organischer Verbindungen der Katalysatoren für die Gasphasenmethylierung von *m*-Kresol zu bestimmen, wurden Proben ausgewählter Katalysatoren vor und nach der Reaktion entnommen und die Kohlenstoffgehalte durch Elementaranalyse an einem Elementaranalysator „Vario EL III“ (Fa. Analytik Jena) bestimmt. Zusätzlich zum Kohlenstoffgehalt wurden ebenfalls die Massenanteile an Wasserstoff und Stickstoff bestimmt. Vorbereitend zur Messung wurden die Proben in einem Achatmörser zerkleinert und homogenisiert.

7. Literaturverzeichnis

Hinweis: Bei den Patenten ohne benannten Erfinder ist die anmeldende Institution in Klammern angegeben.

- [1] E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley, M. Weigert, E. Weise; *Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie*, 4. Auflage, Band 23, **1983**, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, a) S. 625; b) *ibid.* S. 643; c) *ibid.* S. 649 ff., d) *ibid.* S. 646.
- [2] H. M. Evans, K. S. Bishop; *Science***1922**, 56, 650-651.
- [3] B. J. Weimann, H. Weiser, *Am. J. Clin. Nutr.***1991**, 53, 1056S-1060S.
- [4] H. Weiser, M. Vecchi, *Internat. J. Vit. Nutr. Res.***1982**, 52, 351-370.
- [5] T. Netscher; *Vitam.Horm.***2007**, 76, 155-201.
- [6] M. Hahn, F. Bernhardt, A. Stolle, B. Ondruschka, J. Schütz, T. Netscher, W. Bonrath; *Oxidation of 2,3,5-Trimethylphenol for the synthesis of 2,3,5-trimethylbenzoquinone using copper salts*, manuscript in preparation.
- [7] M. Hahn, F. Bernhardt, A. Stolle, B. Ondruschka, J. Schütz, T. Netscher, W. Bonrath; *Gas-phase methylation of m-cresol for the synthesis of building blocks for vitamin E*, manuscript in preparation.
- [8] L. Schuster (BASF); *DE1940386***1969**.
- [9] T. Kawaguchi, T. Nishida, Y. Ohmura, M. Tanomura, K. Nakao, T. Takagi, K. Itoi, O. Kurashiki (Kuraray Co.); *DE2250066***1972**.
- [10] Y. Tamai, K. Itoi, O. Kurashiki (Kuraray Co.); *DE2309051***1973**.
- [11] T. Yui, A. Ito, T. Takata (Mitsubishi Gas Chemical Co.); *EP198476* **1986**.
- [12] F. J. Bröcker, P. Tavs, H. Laas, W.-K. Aders (BASF); *EP152842***1985**.
- [13] C. W. A. Schram, A. H. Jousta (Shell); *DE2529773***1975**.
- [14] K. C. Brannock, C. W. Hargis (Eastman Kodak Co.); *US3833673***1971**.
- [15] (Rütgerswerke); *GB1229359* **1968**.
- [16] G.S. Salvapati, K.V. Ramanamurty, M. Janardanarao, R. Vaidyeswaran; *Appl. Catal.***1989**, 48, 223-233.
- [17] H. J. M. Weghofer (Shell); *GB1181437***1967**.

- [18] W. D. Diana, W. E. Wellmann, P. E. Burton (Esso); *US3397120***1967**.
- [19] W. E. Wellmann, P. E. Burton, W. D. Diana (Esso); *US3770829***1968**.
- [20] W. Bonrath, T. Netscher; *Appl. Catal.*, **A2005**, *280*, 55–73.
- [21] P. Nösberger, A.J. Vieth (Hoffmann-La Roche); *EP488045***1991**.
- [22] W. Bonrath, M. Eggersdorfer, T. Netscher; *Catal. Today***2007**, *121*, 45–57.
- [23] J. G. Thweatt, F. H. Rash (Eastman Kodak Co.); *DE2149159***1971**.
- [24] F. Hübner, S. Krill, B. Drapal, H. Schmitt, K. Huthmacher, H. Tanner (Degussa); *DE19627977***1996**.
- [25] (Rhone-Poulenc); *BE847214***1976**.
- [26] B. Athilakshmi, B. Viswanathan; *React.Kinet.Catal.Lett.***1998**, *64*, 193-197.
- [27] V. G. Kharchuk, I. P. Kolenko, L. A. Petrov, L. M. Gus'kova; *J. Org. Chem. USSR* **1986**, *22*, 2306-2315.
- [28] G. A. Olah, R. Ohnishi; *J. Org. Chem.***1978**, *43*, 865-867.
- [29] S. Yamaguchi, H. Shinoda, M. Inoue, S. Enomoto, *Chem. Pharm. Bull.***1986** *34*,4467-4473.
- [30] Y. Ichikawa, Y. Yanamaka, H. Tsuruta, Y. Iwakuni (Teijin Ltd.); *DE2314600***1973**.
- [31] T. Tomita, K. Masahiro, T. Takada (Mitsubishi Gas Chemical Co.); *JP59163337***1984**.
- [32] M. Constantini, F. Igersheim, M. Krumenacker (Rhone-Poulenc); *US4612401***1985**.
- [33] Y. Ichikawa, Y. Yanamaka, H. Tsuruta, Y. Iwakuni (Teijin Ltd.); *DE2345062***1973**.
- [34] L. Arnold, H. Pasedach, H. Pommer (BASF); *DE1668874***1968**.
- [35] L. Arnold, H. Pasedach, H. Pommer (BASF); *DE1793037***1968**.
- [36] W. Brenner, R. Hinderling, H. Lindlar (Hoffmann-La Roche); *DE2415930*, **1974**.
- [37] J. Wrzyszczyk, H. Grabowska, L. Syper (Polska Akademia Nauk), *PL189736*, **1998**.
- [38] B. E. Leach (Conoco Inc.), *EP0032974*, **1980**.
- [39] R. L. Cobb (Phillips Petroleum Company), *US4568784*, **1985**.
- [40] S. Sato, K. Koizumi, F. Nozaki; *Appl. Catal.*, **A**, **1995**, *133*, L7-L10.
- [41] H. G. E. Engelbrecht, D. Parillo, M. Parthasarathy, G.-J. Schoenmakers, G. Zijlma (Cantor Colburn), *US2005009697*, **2005**.
- [42] F. Cavani, L. Maselli, S. Passeri, J. A. Lercher; *J. Catal.***2010**, *269*, 340-350.

- [43] A. R. Gandhe, J. B. Fernandes, S. Varma, N. M. Gupta; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *238*, 63-71.
- [44] A. R. Gandhe, J. B. Fernandes; *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 89-94.
- [45] A. R. Gandhe, S. P. Naik, S. B. Kakodkar, J. B. Fernandes; *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 285-288.
- [46] V. V. Rao, K. V. R. Chary, V. Durgakumari, S. Narayanan; *Appl. Catal.* **1990**, *61*, 89-97.
- [47] T. Susuki, F. Goto, K. Tanaka (Sumitomo Chemical Company), *EP 1108705*, **2000**.
- [48] S. Balsama, P. Beltrame, P.L. Beltrame, P. Carniti, L. Forni, G. Zuretti; *Appl. Catal.* **1984**, *13*, 161-170.
- [49] K. Shanmugapriya, S. Saravanamurugan, M. Palanichamy, B. Arabindoo, V. Murugesan; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *223*, 177-183.
- [50] M.E. Sad, C.L. Padró, C.R. Apesteguía; *Catal. Today* **2008**, *133-135*, 720-728.
- [51] S. Barman, N. C. Pradhan, J. K. Basu; *Catal. Lett.* **2006**, *111*, 67-73.
- [52] L. Carcia, G. Giannetto, M. R. Goldwasser, M. Guisnet, P. Magnoux; *Catal. Lett.* **1996**, *37*, 121-123.
- [53] S. Enomoto, M. Inoue (Arakawa Rinsan Kagaku Kogyo), *DE1948607*, **1969**.
- [54] V. S. Reddy, A. R. Shyam, R. Dwivedi, R. K. Gupta, V. R. Chumbale, R. Prasad; *J. Chem. Tech. Biotech.* **2004**, *79*, 1057-1064.
- [55] K. M. Malshe, P. T. Patil, S. B. Umbarkar, M. K. Dongare; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *212*, 337-344.
- [56] H.-W. Voges, A. S. Schmidt (Hüls AG), *DE3522345*, **1985**.
- [57] K. Sreekumar, S. Sugunan; *Appl. Catal. A.* **2002**, *230*, 245-251.
- [58] S. Velu, C.S. Swamy; *Appl. Catal. A*, **1994**, *119*, 241-252.
- [59] K. Sreekumar, S. Sugunan; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *185*, 259-268.
- [60] S. Velu, C.S. Swamy; *Appl. Catal. A* **1997**, *162*, 81-91.
- [61] A. S. Reddy, C. S. Gopinath, S. Chilukuri; *J. Catal.* **2006**, *243*, 278-291.
- [62] B. S. Rao, K. Sreekumar, T. M. Jyothi; *US2001005769*, **1998**.
- [63] K. G. Bhattacharyya, A. K. Talukdar, P. Da, S. Sivasanker; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *197*, 255-262.

- [64] K. Tanabe, H. Hattori, T. Sumiyoshi, K. Tamaru, T. Kondo; *J. Catal.***1978**, *53*, 1-8.
- [65] K. V.R. Chary, K. Ramesh, G. Vidyasagar, V. V. Rao; *J. Mol. Catal. A: Chem.***2003**, *198*, 195-204.
- [66] K. R. Reddy, K. Ramesh, K. K. Seela, V. V. Rao, K. V. R. Chary; *Catal. Commun.***2003**, *4*, 112-117.
- [67] R. Klimkiewicz, H. Grabowska, H. Teterycz; *Appl. Catal. A***2003**, *246*, 125-136.
- [68] V. Crocellà, G. Gerrato, G. Magnacca, C. Morterra, F. Cavani, S. Cocchi, S. Passeri, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego; *J. Catal.***2010**, *270*, 125-135.
- [69] M. M. Hashemi, B. Eftekhari-Sis, B. Khalili, Z. Karimi-Jaberi; *J. Braz. Chem. Soc.***2005**, *16*, 1082-1084.
- [70] E. Baciocchi, O. Lanzalunga, A. Lapi; *Tetrahedron Lett.***1995**, *36*, 3547-3548.
- [71] K. Omura; *Synthesis***1998**, 1145-1148.
- [72] A. Fischer, G. N. Henderson, *Synthesis***1985**, 641-643.
- [73] M. Shimizu, H. Orita, T. Hayakawa, K. Takehira; *Tetrahedron***1989**, *30*, 471-474.
- [74] I. G. Kolesnik, E. G. Zhizhina, K. I. Matveev; *J. Mol. Catal. A: Chem.***2000**, *153*, 147-154.
- [75] N.I. Kuznetsova, N. V. Kirillova, L. I. Kuznetsova, M. Y. Smirnova, V. A. Likholobov; *J. Hazard. Mat.***2007**, *146*, 569-576.
- [76] P. Villabrilie, G. Romanelli, P. Vázquez, C. Cáceres; *Appl. Catal.*, **A2004**, *270*, 101-111.
- [77] P. Villabrilie, G. Romanelli, L. Gassa, P. Vázquez, C. Cáceres; *Appl. Catal.*, **A2007**, *324*, 69-76.
- [78] T. A. Trubitsyna; O. A. Kholdeeva; *Kinet.Catal.***2008**, *49*, 371-378 .
- [79] M. Shimizu, K. Takehira, T. Hayakawa, H. Orita (Agency of Industrial Science and Technology, Japan); *US5245059***1993**.
- [80] O. A. Kholdeeva, A. V. Golovin, R. I. Maksimovskaya, I. V. Kozhevnikov; *J. Mol. Catal.***1992**, *75*, 235-244.
- [81] R. J. J. Jansen, H.M. van Veldhuizen, H. van Bekkum; *J. Mol. Catal. A: Chem.***1996**, *107*, 241-246.
- [82] S. Fujibayashi, K. Nakayama, M. Hamamoto, S. Sakaguchi, Y. Nishiyama, Y. Ishii; *J. Mol. Catal. A: Chem.***1996**, *110*, 105-117.

- [83] I. v. V. Kozhevnikov; *Chem. Rev.***1998**, *98*, 171-198.
- [84] M. Lissel, H. J. in de Wal; *Tetrahedron Lett.***1992**, *33*, 1795-1798.
- [85] W. Adam, W. A. Herrmann, J. Lin, C. R. Saha-Möller; *J. Org. Chem.***1994**, *59*, 8281-8283.
- [86] R. Bernini, E. Mincione, M. Barontini, F. Crisante, G. Fabrizi, A. Gambacorta; *Tetrahedron***2007**, *63*, 6895-6900.
- [87] R. Bernini, E. Mincione, M. Barontini, G. Fabrizi, M. Pasqualetti, S. Tempesta; *Tetrahedron***2006**, *62*, 7733-7737.
- [88] D. Bianchi, R. D'Aloisio, R. Bortolo, M. Ricci; *Appl. Catal.*, **A2007**, *327*, 295-299.
- [89] K. Yube, M. Furuta, K. Mae; *Catal. Today***2007**, *125*, 56-63.
- [90] O. A. Kholdeeva, I. D. Ivanchikova, M. Guidotti, N. Ravasio; *Green Chem.***2007**, *9*, 731-733.
- [91] N. N. Trukhan, V. N. Romannikov, E. A. Paukshtis, A. N. Shmakov, O. A. Kholdeeva; *J. Catal.***2001**, *202*, 110-117.
- [92] O. A. Kholdeeva, N. N. Trukhan, M. P. Vanina, V. N. Romannikov, V. N. Parmon, J. Mrowiec-Białon, A. B. Jarzcebski; *Catal. Today***2002**, *75*, 203-209.
- [93] A. Tuel, L. G. Hubert-Pfalzgraf; *J. Catal.***2003**, *217*, 343-353.
- [94] O. V. Zalomaeva, N. N. Trukhan, I. D. Ivanchikova, A. A. Panchenko, E. Roduner, E. P. Talsi, A. B. Sorokin, V. A. Rogov, O. A. Kholdeeva; *J. Mol. Catal. A: Chem.***2007**, *277*, 185-192.
- [95] O. A. Kholdeeva, I. D. Ivanchikova, M. Guidotti, N. Ravasio, M. Sgobba, M. V. Barmatova; *Catal. Today***2009**, *141*, 330-336.
- [96] O. A. Kholdeeva, I. D. Ivanchikova, M. Guidotti, C. Pirovano, N. Ravasio, M. V. Barmatova, Y. A. Chesalov; *Adv. Synth. Catal.***2009**, *351*, 1877-1889.
- [97] M. V. Barmatova, I. D. Ivanchikova, O. A. Kholdeeva, A. N. Shmakov, V. I. Zaikovskii, M. S. Mel'gunov; *Catal. Lett.***2009**, *127*, 75-82.
- [98] R. J. Mahalingam, P. Selvam; *Chem. Lett.***1999**, *28*, 455-456.
- [99] S. K. Mohapatra, F. Hussain, P. Selvam; *Catal. Commun.***2003**, *4*, 57-62.
- [100] C.-L. Tsai, B. Chou, S. Cheng, J.-F. Lee; *Appl. Catal. A***2001**, *208*, 279-289.
- [101] A. B. Sorokin, A. Tuel; *Catal. Today***2000**, *57*, 45-59.
- [102] R. J. Mahalingam, S. K. Badamali, P. Selvam; *Chem. Lett.***1999**, *28*, 1141-1142.

- [103] X. Meng, Z. Sun, S. Lin, M. Yang, X. Yang, J. Sun, D. Jiang, F.-S.Xiao, S. Chen; *Appl. Catal. A***2002**, 236, 17-22.
- [104] O. V. Zalomaeva, I. D. Ivanchikova, O. A. Kholdeeva, A. B. Sorokin; *New J. Chem.***2009**, 33, 1031-1037.
- [105] Y. Li, W. Liu, M. Wu, Z. Yi, J. Zhang; *J. Mol. Catal. A: Chem.***2007**, 26, 73-78.
- [106] Y.-C. Liu, Y.-P. Fu; *Ceram Int.***2010**, 36, 1597-1601.
- [107] U. Hörcher, B. Jessel, B. Bockstiegel, P. Grafen, H. Laas (BASF), *EP0387820*, **1990**.
- [108] R. Maassen, S. Krill, B. Jäger, K. Huthmacher (Degussa-Hüls AG), *EP1092701*, **2000**.
- [109] H. Sun, K. Harms, J. Sundermeyer; *J. Am. Chem. Soc.***2004**, 126, 9550-9551.
- [110] H. Sun, X. Li, J. Sundermeyer; *J. Mol. Catal. A: Chem.***2005**, 240, 119-122.
- [111] W. Guan, C. Wang, X. Yun, X. Hu, Y. Wang, H. Li; *Catal. Commun.***2008**, 9, 1979-1981.
- [112] C. Wang, W. Guan, P. Xie, X. Yun, H. Li, X. Hu, Y. Wang; *Catal. Commun.***2009**, 10, 725-727.
- [113] Z. Bodnar, T. Mallat, A. Baiker; *J. Mol. Catal. A: Chem.***1996**, 110, 55-63.
- [114] U. Hörcher, B. Jessel, B. Bockstiegel, P. Grafen, H. Laas (BASF); *DE3908768***1990**.
- [115] B. Bockstiegel, U. Hörcher, H. Laas, B. Jessel, P. Grafen (BASF), *EP0475272***1991**.
- [116] B. Bockstiegel, U. Hörcher, H. Laas, B. Jessel, P. Grafen (BASF), *DE402919*, **1992**.
- [117] R. Maassen, S. Krill, K. Huthmacher (Degussa-Hüls AG); *EP1132367***2001**.
- [118] A. Shaabani, E. Farhangi, A. Rahmati; *Appl. Catal. A***2008**, 338, 14-19.
- [119] S. Ito, K. Aihara, M. Matsumoto; *Tetrahedron***1983**, 47, 5249-5252.
- [120] Y. Li, P. Zhang, M. Wu, W. Liu, Z. Yi, M. Yang, J. Zhang, G. Zhang, Z. Bai; *Chem. Eng. J.***2009**, 146, 270-274.
- [121] P. Mastroilli, F. Muscio, G.P. Suranna, C.F. Nobile, M. Latronico; *J. Mol. Catal. A: Chem.***2001**, 165, 81-87.
- [122] Y. Cimen, H. Türk; *Appl. Catal. A***2008**, 340, 52-58.
- [123] G. Wienhöfer, K. Schröder, K. Möller, K. Junge, M. Beller; *Adv. Synth. Catal.***2010**, 352, 1615-1620.
- [124] I. v. V. Kozhevnikov; *Catalysts for Fine Chemical Syntheses, Vol. 2, Catalysis by Polyoxometalates***2002**, John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex,. a) S.124-125 b) ibid. S. 130.

- [125] Y. Li, W. Liu, M. Wu, Z. Yi, J. Zhang; *Mendeleev Commun.* **2010**, *20*, 218-219.
- [126] R. Neelamegam, M. T. Palatnik, J. Fraser-Rini, M. Slifstein, A. Abi-Dargham, B. Easwaramoorthy; *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2497-2499.
- [127] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, **1995**, de Gruyter, Berlin, S. 1328.
- [128] R. G. R. Bacon, A. R. Izzat, *J. Chem. Soc. C: Org.*, **1966**, *0*, 791-793.
- [129] L. Menini, E. V. Gusevskaya; *Chem. Commun.*, **2006**, 209-211.
- [130] L. Menini, E. V. Gusevskaya; *Appl. Catal., A*, **2006**, *309*, 122-128.
- [131] C. Schmöger; *Dissertation „Anwendung von porösem Glas als Trägermaterial in der Übergangsmetallkatalyse“* **2009**, FSU Jena.
- [132] A. Stolle, C. Schmöger, B. Ondruschka, W. Bonrath, T. F. Keller, K. D. Jandt; *Chin. J. Catal.* **2011**, *32*, 1312-1322.
- [133] F. M. Capece, V. Di Castro, C. Furlani, G. Mattogno, C. Fragale, M. Gargano, M. Rossi; *J. Electron.Spectrosc.Relat.Phenom.* **1982**, *27*, 119-128.
- [134] A. Gauzzi, H. J. Mathieu, J. H. James, B. Kellett; *Vacuum* **1990**, *41*, 870-874.
- [135] John G. Jolley, Gill G. Geesey, Michael R. Hankins, Randy B. Wright, Paul L. Wichlacz; *Appl. Surf. Sci.* **1989**, *37*, 469-480.
- [136] J. P. Tobin, W. Hirschwald, J. Cunningham; *Appl. Surf. Sci.* **1983**, *16*, 441-452.
- [137] C. A. Strydom, H. J. Strydom; *Inorg.Chim. Acta* **1989**, *159*, 191-195.
- [138] B. J. Tan, K. J. Klabunde, P. M. A. Sherwood; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 855-861.
- [139] C. Schmöger, T. Szuppa, A. Stolle, F. Schneider, B. Ondruschka, A. Tied; *ChemSusChem* **2008**, *1*, 339-347.
- [140] C. Schmöger, A. Stolle, W. Bonrath, B. Ondruschka, T. F. Keller, K. D. Jandt; *ChemSusChem* **2009**, *2*, 77-82.
- [141] T. Gallert, M. Hahn, M. Sellin, C. Schmöger, A. Stolle, B. Ondruschka, T. F. Keller, K. D. Jandt; *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1654-1661.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Reine Metalloxide als Katalysatoren für die Methylierung von Phenol.....	16
Tabelle 2: Mischmetalloxidkatalysatoren für die Methylierung von Phenolen.....	17
Tabelle 3: Untersuchte Eisen-haltige Katalysatoren.....	25
Tabelle 4: Fe-MgO-Katalysatoren mit verschiedenen Beladungen und aus verschiedenen Precursorverbindungen.....	31
Tabelle 5: Übersicht über verwendete Katalysatoren, Calcinerungszeiten und Calcinerungstemperaturen	36
Tabelle 6: Massebilanz für das Nassimpregnierungsverfahren.....	40
Tabelle 7: Gravimetrische Bestimmung der Fe-Spezies nach der Calcinerung.....	41
Tabelle 8: Eisengehalte unterschiedlicher Katalysatoren mittels ICP-OES.....	42
Tabelle 9: Massenverluste der Fe-Precursor mittels TGA.....	43
Tabelle 10: Massenverluste ausgewählter Katalysatoren mittels TGA ^{a)}	44
Tabelle 11: Elementaranalysen ausgewählter Katalysatoren nach der Calcinerung ^{a)}	45
Tabelle 12: Elementaranalysen ausgewählter Katalysatoren nach der Reaktion ^{a)}	46
Tabelle 13: Hergestellte Al-haltige Katalysatoren ^{a)}	48
Tabelle 14: Verfahren zur Darstellung von Trimethylhydrochinon.....	56
Tabelle 15: Ausbeute an Trimethylchinon und Umsatz für die Luftpoxidation von Trimethylhydrochinon (1) mit Druckluft ^{a)}	65
Tabelle 16: Ausbeute an Trimethylhydrochinon und Trimethylchinon und Umsätze für die Luftpoxidation von Ergebnisse für die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP), 2,3,6-Trimethylphenol (2,3,6-TMP) und von 2,6-Dimethylphenol (DMP) ^{a)}	66
Tabelle 17: Trägerkatalysatoren für die Oxidationen mit Sauerstoff ^{a)}	68
Tabelle 18: Ergebnisse für die Oxidation von 1,2,4-Trimethylbenzen (1,2,4-TMB, 10) und p-Xylen (pX, 9) mit Sauerstoff ^{a)}	75
Tabelle 19: Katalysatoren für die Oxidationsversuche mit H ₂ O ₂	76
Tabelle 20: Ergebnisse für die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (3, 20 mmol) mit H ₂ O ₂ (8,54 ml 35 Ma% bzw. 4,74 ml 60 Ma%) nach 4 h ^{a)}	81
Tabelle 21: Ergebnisse für die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (3,20 mmol) mit H ₂ O ₂ (4,74 ml 60 Ma%) nach 4 h ^{a)}	82
Tabelle 22: Trägerkatalysatoren für die Oxidationsreaktionen mit 2,3,5-Trimethylphenol als Substrat ^{a)} ... 85	85
Tabelle 23: Beladungen der Mischkatalysatoren ermittelt mit ICP-OES ^{a)}	91
Tabelle 24: XPS-Auswertung für verschiedene Trägerkatalysatoren ^{a)}	93
Tabelle 25: Verwendete Chemikalien.....	117
Tabelle 26: Verwendete Geräte.....	119
Tabelle 27: Hergestellte Eisen-MgO-Katalysatoren für die Methylierung.....	121
Tabelle 28: Hergestellte Katalysatoren für die Oxidation von Phenolen.....	123
Tabelle 29: Metallchloride sowie Kupfer- und Eisensalze für die Oxidationsreaktionen.....	126

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Temperaturabhängigkeit des Umsatzes von <i>m</i> -Kresol (5) bei der Gasphasenmethylierung von <i>m</i> -Kresol an MgO für ausgewählte Förderraten.....	21
Abbildung 2: Temperaturabhängigkeit der Selektivität für <i>o</i> -Methylierungsprodukte bei der Gasphasenmethylierung von <i>m</i> -Kresol an MgO für ausgewählte Förderraten.....	22
Abbildung 3: Temperaturabhängigkeit der relativen Selektivität für 2,3-Xylenol (6) bei der Gasphasenmethylierung von <i>m</i> -Kresol an MgO für ausgewählte Flussraten	23
Abbildung 4: Temperaturabhängigkeit der relativen Selektivität für 2,5-Xylenol (7) bei der Gasphasenmethylierung von <i>m</i> -Kresol an MgO für ausgewählte Flussraten	23
Abbildung 5: Temperaturabhängigkeit der relativen Selektivität für 2,3,6-TMP (2) bei der Gasphasenmethylierung von <i>m</i> -Kresol an MgO für ausgewählte Flussraten (<i>m</i> -Kresol/MeOH: 1/8; Katalysator: 10 g MgO)	24
Abbildung 6: Temperaturabhängigkeit des Umsatzes an <i>m</i> -Kreso (5)I bei der Gasphasenmethylierung an verschiedenen Katalysatoren.....	26
Abbildung 7: Temperaturabhängigkeit der Selektivität der <i>o</i> -methylierten Produkte bei der Gasphasenmethylierung von <i>m</i> -Kresol an verschiedenen Katalysatoren	26
Abbildung 8: Temperaturabhängigkeit der relativen Selektivität für 2,3-Xylenol (6) bei der Gasphasenmethylierung von <i>m</i> -Kresol an verschiedenen Flussraten	27
Abbildung 9: Temperaturabhängigkeit der relativen Selektivität für 2,5-Xylenol (7) bei der Gasphasenmethylierung von <i>m</i> -Kresol an verschiedenen Katalysatoren	28
Abbildung 10: Temperaturabhängigkeit der relativen Selektivität für 2,3,6-TMP (2) bei der Gasphasenmethylierung an verschiedenen Katalysatoren	28
Abbildung 11: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von <i>m</i> -Kresol (5, rechts) und der Selektivitäten zu den <i>o</i> -methylierten Produkten für die Gasphasenmethylierung von <i>m</i> -Kresol bei verschiedenen Reaktions-temperaturen (.....)	29
Abbildung 12: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von <i>m</i> -Kresol (5, rechts) und der Selektivitäten zu den <i>o</i> -methylierten Produkten für die Gasphasenmethylierung von <i>m</i> -Kresol bei verschiedenen Reaktions-temperaturen.....	30
Abbildung 13: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von <i>m</i> -Kresol (5) bei der Gasphasenmethylierung an Katalysatoren mit verschiedenen Fe-Beladungen	31
Abbildung 14: Zeitlicher Verlauf der Selektivitäten zu den <i>o</i> -methylierten Produkten bei der Gasphasenmethylierung von <i>m</i> -Kresol an Katalysatoren mit verschiedenen Fe-Beladungen	32
Abbildung 15: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von <i>m</i> -Kresol (5) bei der Gasphasenmethylierung an Katalysatoren mit verschiedenen Eisenprecursoren	33
Abbildung 16: Zeitlicher Verlauf der Selektivitäten zu den <i>o</i> -methylierten Produkten bei der Gasphasenmethylierung von <i>m</i> -Kresol an Katalysatoren mit verschiedenen Eisenprecursor.....	34
Abbildung 17: Verhältnis ω (nach Gleichung 1) während der Gasphasenmethylierung von <i>m</i> -Kresol an Katalysatoren mit Hexacyanoferraten als Eisenprecursoren.....	35
Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von <i>m</i> -Kresol (5) bei der Gasphasenmethylierung an Katalysatoren mit verschiedenen Calciniertemperaturen.....	36
Abbildung 19: Zeitlicher Verlauf der Selektivitäten zu den <i>o</i> -methylierten Produkten für die Gasphasenmethylierung von <i>m</i> -Kresol an Katalysatoren mit verschiedenen Calciniertemperaturen	37
Abbildung 20: Katalysator Fe(1)MgO-Y3 nach dem Calcinieren (links) und nach der Reaktion (rechts).....	38
Abbildung 21: Katalysator Fe(1)MgO-Y8 nach dem Calcinieren (links) und nach der Reaktion (rechts).....	39

Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an <i>m</i> -Kresol (5, links) und der Selektivitäten zu den <i>o</i> -methylierten Produkten (rechts) für die Gasphasenmethylierung von <i>m</i> -Kresol an Katalysatoren mit verschiedenen Calcinerungszeiten	39
Abbildung 23: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an <i>m</i> -Kresol (5, links) und der Selektivitäten zu den <i>o</i> -methylierten Produkten (rechts) bei der Gasphasenmethylierung von <i>m</i> -Kresol an Katalysatoren mit verschiedenen Al-Beladungen	48
Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes an <i>m</i> -Kresol (5, links) und der Selektivitäten zu den <i>o</i> -methylierten Produkten (rechts) bei der Gasphasenmethylierung von <i>m</i> -Kresol an Al-basierten Katalysatoren mit verschiedenen Fe-Beladungen.....	49
Abbildung 25: Abhängigkeit des Umsatzes an <i>m</i> -Kresol (5) und der Selektivität zu den <i>o</i> -methylierten Produkten von der Fe-Beladung (links) und Umsatz-Selektivitäts-Diagramm (rechts) für die Gasphasenmethylierung von <i>m</i> -Kresol	50
Abbildung 26: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von 2,3,5-Trimethylphenol (3, 20 mmol) bei der Oxidation mit Sauerstoff	68
Abbildung 27: IR-Spektren (ATR) des Niederschlages aus der CuCl ₂ -assistierten Reaktion von 2,3,5-Trimethylphenol (Probe 1: unter N ₂ getrocknet; Probe 2: an Luft getrocknet) sowie von verschiedenen Kupferchloriden.....	69
Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von 2,3,5-Trimethylphenol (3, 20 mmol) und der Selektivität für 4-Chlor-2,3,5-trimethylphenol (15) bei der Oxidation mit Sauerstoff (2 bar; 80 ml min ⁻¹) und Variation der Menge an CuCl ₂	71
Abbildung 29: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von 2,3,5-Trimethylphenol (3, 20 mmol) und der Selektivität für 2,3,5-TMCP (15) bei der Oxidation mit Sauerstoff (2 bar; 80 ml min ⁻¹) und Variation der Menge an CuCl ₂ sowie der Art der Zugabe	72
Abbildung 30: Effekt von Additiven (10 mmol) auf das Umsatzverhalten von 2,3,5-Trimethylphenol (3, links) und die Selektivität zu 4-Chlor-2,3,5-trimethylphenol (2,3,5-TMCP, 15, rechts) bei der Oxidation mit CuCl ₂ (10 mmol) in Gegenwart von Sauerstoff	73
Abbildung 31: Einfluss verschiedener Cu-(II)-Salze auf Umsatz von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, 3, links) und die Selektivität zu 4-Chlor-2,3,5-trimethylphenol (2,3,5-TMCP, 15, rechts) in Gegenwart von Sauerstoff.....	74
Abbildung 32: Zeitlicher Verlauf des Wasserstoffperoxidgehaltes für verschiedene Katalysatoren für 8,54 ml 35 Ma% H ₂ O ₂ (links) und 4,74 ml 60 Ma% H ₂ O ₂ (rechts)	77
Abbildung 33: Zeitlicher Verlauf des Wasserstoffperoxidgehaltes für verschiedene Trägerkatalysatoren mit TRISOPERL® als Trägermaterial	79
Abbildung 34: Zeitlicher Verlauf des Wasserstoffperoxidgehaltes für verschiedene Pd- und Cu-Katalysatoren in Abhängigkeit der H ₂ O ₂ -Konzentration.....	80
Abbildung 35: Zeitlicher Verlauf des Wasserstoffperoxidgehaltes für die Oxidation von verschiedenen Substraten bei Verwendung von 8,54 ml 35 Ma% (links) und 4,74 ml 60 Ma% (rechts) H ₂ O ₂	80
Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf von Umsatz und Selektivität für die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (3) mit Cu/TP in Abhängigkeit der H ₂ O ₂ -Konzentration	84
Abbildung 37: Umsatz-Selektivitäts-Diagramm für die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (3, links) und 2,3,6-Trimethylphenol (2, rechts) zu Trimethylhydrochinon bzw. Trimethylchinon für verschiedene Katalysatoren.....	86
Abbildung 38: Umsatz-Selektivitäts-Diagramm für die Oxidation von Trimethylhydrochinon (TMHQ) zu Trimethylchinon für verschiedene Katalysatoren	88
Abbildung 39: Umsatz-Selektivitäts-Diagramm für die Oxidation von Trimethylhydrochinon zu Trimethylchinon für Cu-Co-Mischkatalysatoren	90
Abbildung 40: XPS-Spektren von U für Cu2p (links) bzw. Co2p (rechts) vor und nach der Calcinerung bzw. nach der Reaktion.....	92
Abbildung 41: Umsatz-Selektivitäts-Diagramm für die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, 3) zu Trimethylhydrochinon bzw. Trimethylchinon für verschiedene Lösungsmittel	94

Abbildung 42: Umsatz-Selektivitäts-Diagramm für die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, 3) zu Trimethylhydrochinon bzw. Trimethylchinon für verschiedene Trägerkatalysatoren unter Zugabe von CuCl_2 als Cokatalysator	95
Abbildung 43: Einfluss von Metallchloriden auf den Umsatz von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, 3) für die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol zu Trimethylhydrochinon bzw. Trimethylchinon...	96
Abbildung 44: Einfluss von Metallchloriden auf die Selektivität zu Trimethylhydrochinon (TMHQ, 1) bzw. Trimethylchinon (TMQ, 4) und 4-Chlor-2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMCP, 15) bei der Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, 3) nach 2 h (links) bzw. 4 h (rechts)	97
Abbildung 45: H7 Einfluss von verschiedenen Kupfersalzen auf den Umsatz von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, 3) und die Selektivität zu Trimethylhydrochinon (TMHQ, 1) bzw. Trimethylchinon (TMQ, 4) und 4-Chlor-2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMCP, 15) bei der Oxidation von 2,3,5-TMP nach 2 bzw. 4 h	99
Abbildung 46: Einfluss von verschiedenen Eisensalzen auf den Umsatz von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, 3) und die Selektivität zu Trimethylhydrochinon (TMHQ, 1) bzw. Trimethylchinon (TMQ, 4) bei der Oxidation von 2,3,5-TMP nach 2 h (links) bzw. 4 h (rechts)	100
Abbildung 47: Oxidation von Trimethylanisol (TMA, 16) zu 4-Methoxy-2,3,6-trimethylphenol (p-OH-TMA, 21) und 2-Chlor-5-methoxy-1,3,4-trimethylbenzen (p-Cl-TMA, 22)	101
Abbildung 48: Einfluss von Metallchloriden auf den Umsatz von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, 3) für die Oxidation von 2,3,5-TMP zu Trimethylhydrochinon (TMHQ, 1) bzw. Trimethylchinon (TMQ, 4) in Anwesenheit von CuCl_2	102
Abbildung 49: Einfluss von Metallchloriden auf die Selektivität zu Trimethylhydrochinon (TMHQ, 1) bzw. Trimethylchinon (TMQ, 4) und 4-Chlor-2,3,5-trimethylphenol (2,3,5-TMCP, 15) bei der Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, 3) in Anwesenheit von CuCl_2 nach 2 bzw. 4 h	103
Abbildung 50: Einfluss von Metallchloriden auf den Umsatz von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, 3) für die Oxidation von 2,3,5-TMP zu Trimethylhydrochinon (TMHQ, 1) bzw. Trimethylchinon (TMQ, 4) in Anwesenheit von CuCl_2 ohne Zugabe eines Oxidationsmittels unter verschiedenen Atmosphären	104
Abbildung 51: Einfluss von Metallchloriden auf die Selektivität zu 4-Chlor-2,3,5-trimethylphenol (2,3,5-TMCP, 15) und Trimethylhydrochinon (TMHQ, 1) bzw. Trimethylchinon (TMQ, 4) für die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, 3) in Anwesenheit von CuCl_2 ohne Zugabe eines Oxidationsmittels unter verschiedenen Atmosphären	106
Abbildung 52: Einfluss von Metallchloriden auf den Umsatz von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, 3) und die Selektivitäten zu 4-Chlor-2,3,5-trimethylphenol (2,3,5-TMCP, 15) und Trimethylhydrochinon (TMHQ, 1) bzw. Trimethylchinon (TMQ, 4) für die Oxidation von 2,3,5-TMP in Anwesenheit von CuCl_2 nach Zugabe wässriger H_2O_2 -Lösung unter verschiedenen Atmosphären	108
Abbildung 53: Einfluss von Metallchloriden auf den Umsatz von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, 3) und die Selektivitäten zu 4-Chlor-2,3,5-trimethylphenol (2,3,5-TMCP, 15) und Trimethylhydrochinon (TMHQ, 1) bzw. Trimethylchinon (TMQ, 4) für die Oxidation von 2,3,5-TMP in Anwesenheit von CuCl_2 , 24 h nach Zugabe wässriger H_2O_2 -Lösung unter verschiedenen Atmosphären	110
Abbildung 54: Umsätze von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, 3) und Selektivitäten zu 4-Chlor-2,3,5-trimethylphenol (2,3,5-TMCP, 15) und Trimethylhydrochinon (TMHQ, 1) bzw. Trimethylchinon (TMQ, 4) für die Reaktion von 2,3,5-TMP mit trockenen CuCl_2 (links) $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (rechts) ohne Zugabe eines Oxidationsmittels nach 22 h Reaktionszeit und 2 h Abkühlphase Zugabe von wässriger H_2O_2 -Lösung unter N_2 -Atmosphäre	111
Abbildung 55: Schematischer Aufbau des Reaktors für die Gasphasenmethylierung von m-Kresol	124

Verzeichnis der Schemata

<i>Schema 1: Synthese von (all-rac)-α-Tocopherol</i>	10
<i>Schema 2: Gasphasenmethylierung von m-Kresol</i>	11
<i>Schema 3: Mögliche Syntheserouten zu TMHQ</i>	12
<i>Schema 4: Methylierung von Phenol mit Methanol katalysiert durch MgO nach [42]</i>	16
<i>Schema 5: Gasphasenmethylierung von m-Kresol (5) und mögliche Reaktionsprodukte</i>	19
<i>Schema 6: Mögliche Nebenprodukte bei der Gasphasenmethylierung von m-Kresol (5)</i>	20
<i>Schema 7: Substrate für die Oxidationsreaktionen</i>	62
<i>Schema 8: Oxidationsprodukte bei den Oxidationsreaktionen</i>	63
<i>Schema 9: Oxidation von methylierten Aromaten am Beispiel von 2,3,6-Trimethylphenol (2)</i>	63
<i>Schema 10: Mögliche Dimerisierungsprodukte, resultierend aus der Oxidation von Trimethylphenol</i>	66
<i>Schema 11: Reaktionsmechanismus der CuCl₂-assistierten Oxidation von 2,3,6-Trimethylphenol</i>	70
<i>Schema 12: Bildung von 4-Chlor-2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMCP) als Produkt der CuCl₂-assistierten Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP)</i>	71
<i>Schema 13: Mögliche Produkte der Reaktion von 2,3,5-Trimethylphenol mit Cu(NO₃)₂·2,5H₂O</i>	75
<i>Schema 14: Ti-assistierte Oxidation von Phenolen nach [94]</i>	85
<i>Schema 15: Bildung von Trimethylhydrochinon (TMHQ, 1) und/oder Trimethylchinon (TMQ, 4) aus 2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMP, 3) über 4-Chlor-2,3,5-Trimethylphenol (2,3,5-TMCP, 15)</i>	96
<i>Schema 16: Oxidation von 2,3,5-Trimethylanisol (TMA) mit CuCl₂ und H₂O₂</i>	101

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Ort Datum

Unterschrift des Verfassers

Publikationen und Tagungsbeiträge

Publikationen

M. Hahn, Diplomarbeit, **2009**, FSU Jena

Titel: „Eignung von Standardanalysemethoden zum Auffinden Ionischer Flüssigkeiten in Abwässern“

T. Gallert, M. Hahn, M. Sellin, C. Schmöger, A. Stolle, B. Ondruschka, T. F. Keller, K. D. Jandt; *ChemSusChem***2011**, *4*, 1654-1661

Titel: „Microwave-Assisted Partial Hydrogenation of Citral by using Ionic Liquid-Coated Porous Glass Catalysts“

M. Hahn, F. Bernhardt, A. Stolle, B. Ondruschka, J. Schütz, T. Netscher, W. Bonrath; manuscript in preparation.

Titel: „*Oxidation of 2,3,5-Trimethylphenol for the synthesis of 2,3,5-trimethylbenzoquinone using copper salts*“

M. Hahn, F. Bernhardt, A. Stolle, B. Ondruschka, J. Schütz, T. Netscher, W. Bonrath; manuscript in preparation.

Titel: „*Gas-phase methylation of m-cresol for the synthesis of building blocks for vitamin E*“

Tagungsbeiträge

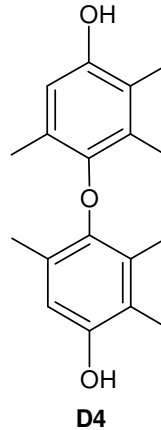
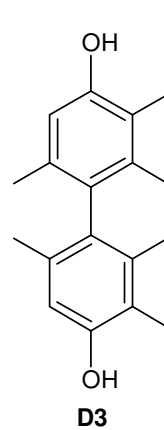
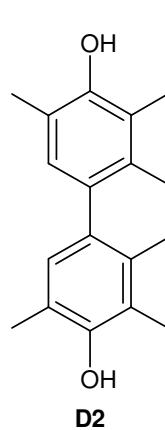
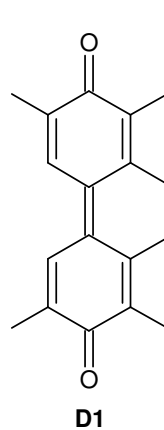
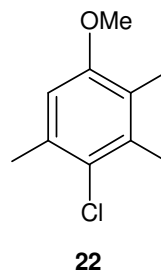
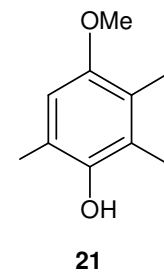
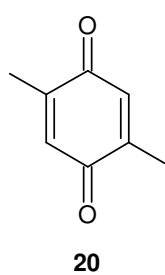
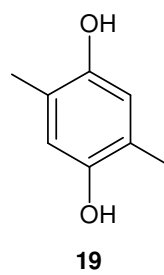
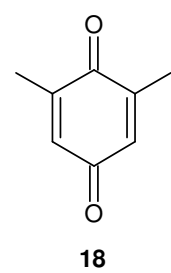
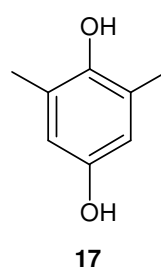
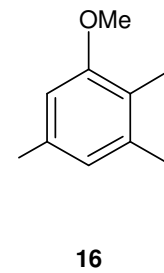
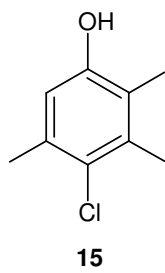
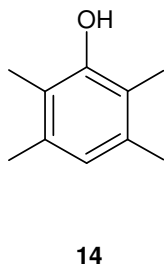
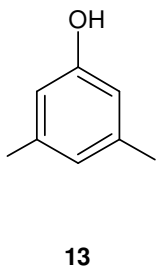
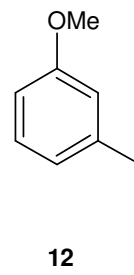
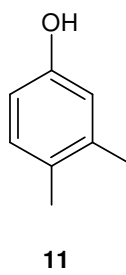
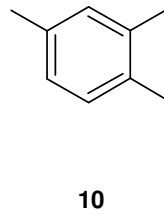
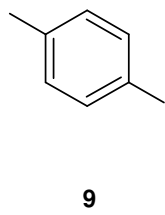
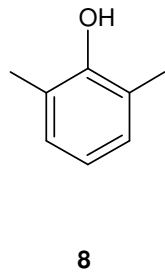
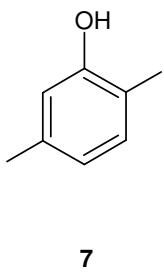
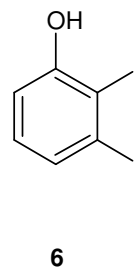
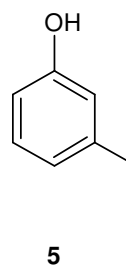
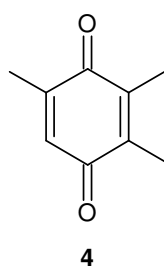
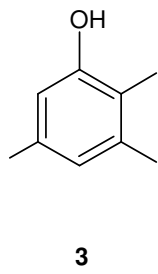
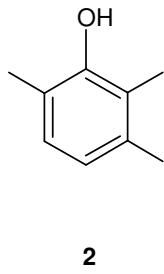
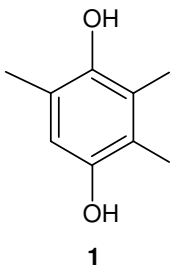
BATIL-2 Meeting (Biodegradability and Toxicity of Ionic Liquids), Frankfurt am Main, **2009**, 28.-29. September, M.Hahn, B. Ondruschka, A. Stark

Poster: „*Suitability of standard analytical methods for the determination of ionic liquids in municipal sewage water*“

Anhang I

Nummer	Name	Bezeichnung
1	2,3,5-Trimethyl- <i>p</i> -hydrochinon	TMHQ
2	2,3,6-Trimethylphenol	2,3,6-TMP
3	2,3,5-Trimethylphenol	2,3,5-TMP
4	2,3,5-Trimethyl- <i>p</i> -benzochinon	TMQ
5	3-Methylphenol	<i>m</i> -Kresol
6	2,3-Dimethylphenol	2,3-Xylenol
7	2,5-Dimethylphenol	2,5-Xylenol
8	2,6-Dimethylphenol	2,6-DMP
9	1,4-Dimethylbenzen, <i>p</i> -Xylen	<i>p</i> X
10	1,2,4-Trimethylbenzen	1,2,4-TMB
11	3,4-Dimethylphenol	3,4-Xylenol
12	1-Methoxy-3-methylbenzen	3-Methylanisol
13	3,5-Dimethylphenol	3,5-Xylenol
14	2,3,5,6-Tetramethylphenol	2,3,5,6-Tetramethylphenol
15	4-Chlor-2,3,5-trimethylphenol	2,3,5-TMCP
16	1-Methoxy-2,3,5-trimethylbenzen	TMA
17	2,6-Dimethyl- <i>p</i> -hydrochinon	2,6-DMHQ
18	2,6-Dimethyl- <i>p</i> -benzochinon	2,6-DMQ
19	2,5-Dimethyl- <i>p</i> -hydrochinon	2,5-DMHQ
20	2,5-Dimethyl- <i>p</i> -benzochinon	2,5-DMQ
21	4-Methoxy-2,3,6-trimethylphenol	<i>p</i> -OH-TMA
22	2-Chlor-5-methoxy-1,3,4-trimethylbenzen	<i>p</i> -Cl-TMA
D1	2,2',3,3',5,5'-Hexamethyl-1,1'-bi(cyclohexa-2,5-dien-1-yliden)-4,4'-dion	D1
D2	2,2',3,3',5,5'-Hexamethylbiphenyl-4,4'-diol	D2
D3	2,2',3,3',6,6'-Hexamethylbiphenyl-4,4'-diol	D3
D4	4,4'-Oxy-bis(2,3,5-trimethylphenol)	D4

Übersicht über die in dieser Arbeit vorkommenden Reaktanden und Produkte



Anhang II

Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren und deren Bezeichnung, Precursor, Träger und Beladung

Katalysator	Bezeichnung	Precursor	Träger	Beladung (Ma%)
Pt/Al ₂ O ₃	A	-	-	5
Pd/Al ₂ O ₃	B	-	-	5
Pd/C	C	-	-	5
Titansilikalit	D	-	-	-
Pd/TP	E	Pd(AcO) ₂	TP	1
Cer-(IV)-oxid	F			
Pd/CeO ₂	G	Pd(AcO) ₂	CeO ₂	5
Pd/Titansilikalit	H	Pd(AcO) ₂	Titansilikalit	5
Na ₃ [P(W ₃ O ₁₀) ₄]	I	-	-	-
Na ₂ H[PO ₄ (WO ₃) ₁₂]	K	-	-	-
Na ₆ [WO ₄ (WO ₃) ₉]×H ₂ O	L	-	-	-
(NH ₄) ₆ H ₂ [W ₁₂ O ₄₀]×xH ₂ O	M	-	-	-
Cu/TP	N	Cu(acac) ₂	TP	5
Ni/TP	O	Ni(NO ₃) ₂	TP	5
Fe/TP	P	Fe(acac) ₃	TP	5
Ag/TP	Q	[Ag(COD)(hfacac)]	TP	5
Cu/TP	R	Cu(AcO) ₂	TP	5
Co/TP	S	Co(NO ₃) ₂	TP	5
Co/Cu/TP	T	Cu(AcO) ₂ + Co(NO ₃) ₂	TP	5/5 (Cu/Co)
Cu+Co/TP	U	Co(NO ₃) ₂	Cu/TP = R	5/5 (Co/Cu)
Co+Cu/TP	V	Cu(AcO) ₂	Co/TP = S	5/5 (Cu/Co)
CuCl ₂ /TP	W	CuCl ₂	TP	5
Ti/TP	X	Ti(EtO) ₄	TP	5
Pd/TP	Y	Pd(AcO) ₂	TP	5