

# ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

74. JAHRGANG

NR. 3 · SEITE 93–128

7. FEBRUAR 1962

## Olefinoxydation mit Palladiumchlorid-Katalysatoren

VON DR. JÜRGEN SMIDT\*, DR. W. HAFNER, DR. R. JIRA, DR. R. SIEBER, DR. J. SEDLMEIER  
UND DR. A. SABEL

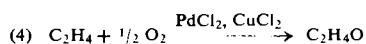
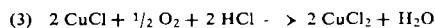
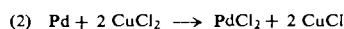
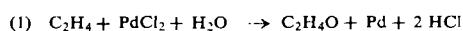
CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH, MÜNCHEN

Nach einem Plenarvortrag auf der GDCh-Hauptversammlung Aachen, am 22. September 1961

*Die Oxydation von Olefinen zu Carbonyl-Verbindungen mit Verbindungen des Palladiums, insbesondere die Oxydation von Äthylen zu Acetaldehyd, wird heute bereits in technischem Maßstab ausgeführt. Die Umsetzung verläuft über einen Palladium-Olefin-Komplex, dessen Bildung durch Halogenid-Ionen und dessen Hydrolyse zur Carbonyl-Verbindung durch Wasserstoff-Ionen inhibiert wird. Die durch das Studium der Reaktion von Olefinen mit reinen Palladiumsalz-Lösungen gewonnenen Erkenntnisse lassen wesentliche Schlüsse auf die Vorgänge zu, die sich in den technischen Kupfer- und Palladiumchlorid enthaltenden Katalysatorlösungen abspielen.*

Über die Oxydation von Olefinen mit Hilfe von Palladiumverbindungen wurde vor einiger Zeit berichtet [1]. Inzwischen sind, basierend auf dieser Reaktion, technische Verfahren, insbesondere die Oxydation von Äthylen zu Acetaldehyd ausgearbeitet worden. Großanlagen sind seit etwa 1½ Jahren in Betrieb.

Die Umsetzung von Äthylen mit Palladiumchlorid verläuft in stöchiometrischer Reaktion gem. Gl. 1. Dabei wird metallisches Palladium ausgeschieden. Um dies erneut verwenden zu können, muß das Palladiummetall wieder zum Chlorid oxydiert werden, was am besten durch Kupfer(II)-chlorid geschieht (Gl. 2). Das dabei anfallende Kupfer(I)-chlorid wird durch Sauerstoff oder Luft wieder oxydiert (Gl. 3), so daß letztlich die Oxydation des Äthylens zu Acetaldehyd gemäß der Summengleichung 4 als katalytische Reaktion mit Sauerstoff verläuft.



Obwohl die Reaktion zunächst an festen Trägerkontakten untersucht wurde – sie wurde auch mit diesen gefun-

[\*] Die Ergebnisse sind Gegenstand von Patenten und Patentanmeldungen.

[1] Angew. Chem. 71, 176 (1959).

den – zeigte sich bald, daß für die technische Durchführung flüssige, homogene Katalysatorlösungen, in denen sich dieselben Vorgänge abspielen, geeigneter sind.

### I) Oxydation von Olefinen mit Palladiumchlorid

Leitet man in eine wässrige Palladiumchlorid-Lösung Äthylen ein, so färbt sich die anfangs braune Lösung schon bei Zimmertemperatur schwarz durch Ausfallen von fein verteiltem, metallischem Palladium (Gl. 1) [2]. Andere Olefine verhalten sich ähnlich.

Interessanterweise entsteht bei der Umsetzung von Olefinen mit nitrit-haltigen Palladiumchlorid-Lösungen neben den Aldehyden bzw. Ketonen nicht metallisches Palladium, sondern eine Verbindung der Bruttozusammensetzung  $\text{PdNOCl}$  [3].

Die Reaktion führt über einen Palladium-Olefin-Komplex. Solche Komplexe sind zuerst von Kharasch et al. [4] als zweikernige Verbindungen beschrieben worden. Der Äthylen-Komplex zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Acetaldehyd und Palladiummetall. Ob ein solcher zweikerniger oder ein dem Zeise-Salz  $\text{K}[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]$  entsprechender einkerniger Komplex als

[2] F. C. Phillips, Amer. chem. J. 16, 255 (1894). S. C. Ogburn jr. u. W. C. Brastow, J. Amer. chem. Soc. 55, 1308 (1933).

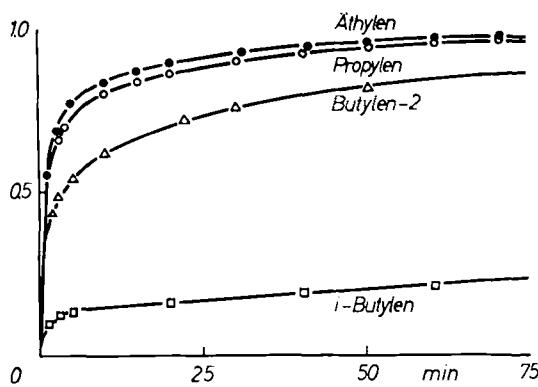
[3] J. Smidt u. R. Jira, Chem. Ber. 93, 162 (1960).

[4] M. S. Kharasch, R. C. Seyler u. F. R. Mayo, J. Amer. chem. Soc. 60, 882 (1938).

Zwischenstufe der Direktoxydation auftritt, konnte wegen seiner Instabilität in wäßrigem Medium noch nicht ermittelt werden und ist auch für die folgenden Betrachtungen ohne Belang.

Die Untersuchungen der Reaktion des Olefins mit dem Palladiumsalz in wäßriger Lösung unter Zusatz verschiedener Agenzien und unter verschiedenen Bedingungen haben zu einem weitgehenden Verständnis der Vorgänge geführt, die sich am Komplex abspielen. Die zwei Hauptschritte der Reaktion, Komplexbildung und Komplexhydrolyse, laufen im wäßrigen System meist nebeneinander ab. Wenn auch Zwischenstufen nicht zu fassen sind, so lassen sich doch auf Grund der Einflüsse verschiedener Maßnahmen ziemlich sichere Angaben über den Reaktionsverlauf machen.

Für diese Untersuchungen wurden zunächst die Geschwindigkeiten der Olefin-Absorption in palladiumsalz-haltigen Lösungen mittels einer Schüttelapparatur gemessen.

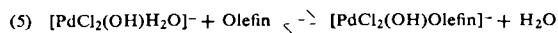


[A174]

Abb. 1. Absorptionsgeschwindigkeit von Olefinen in m/10 PdCl<sub>2</sub>-Lösung bei 20°C.  
Ordinate: Olefin-Aufnahme Mol Olefin/Mol PdCl<sub>2</sub>

Abb. 1 zeigt die Absorption der einfacheren Olefine. Die in der Zeiteinheit aufgenommene Gasmenge entspricht hierbei der Menge Olefin, die durch die Reaktion zur Carbonyl-Verbindung verbraucht wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt in der Reihenfolge Äthylen > Propylen > Butylen. Der anfangs rasche Umsatz klingt langsam ab. Je Mol vorgelegtes Palladiumchlorid wird recht genau 1 Mol Olefin absorbiert und umgesetzt. Die Stöchiometrie der ersten Gleichung ist gewahrt. Isobutylen fällt deutlich aus der Reihe. Hier kommt es, wie unten gezeigt wird, zu Ausweichreaktionen.

Die Komplexbildung ist eine Gleichgewichtsreaktion. Das in wäßriger Lösung etwa als [PdCl<sub>2</sub>(OH)H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup> vorliegende Palladiumchlorid absorbiert Olefine z. B. nach:



Bei Propylen und Butylen liegt das Gleichgewicht weiter links als bei Äthylen. Die geringere Geschwindigkeit der Olefinaufnahme ist, wie noch zu besprechen ist, eine Folge der geringeren Gleichgewichtskonzentration.

### Einfluß von Halogenid-Ionen

Wird die Reaktion in Gegenwart von Komplexbildnern ausgeführt, die eine größere Affinität zum Palladium als Hydroxyl oder Wasser haben, so treten diese an deren Stelle und erschweren den Austausch mit dem Olefin.

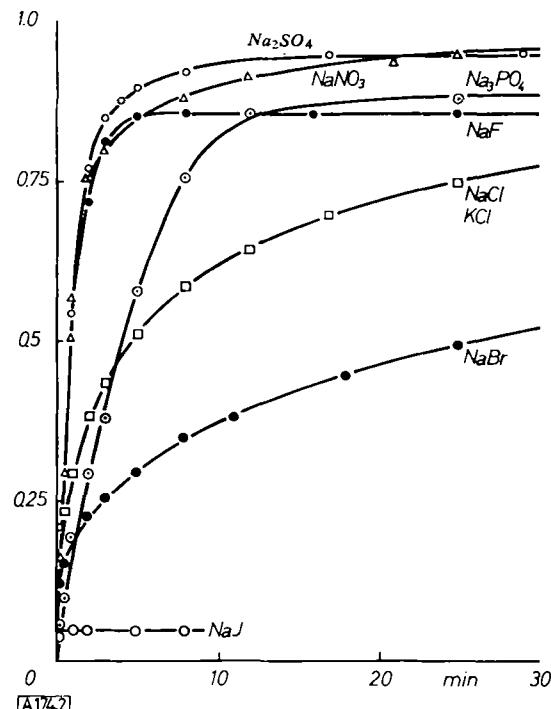
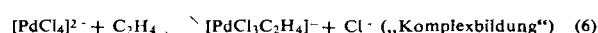


Abb. 2. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Aufnahme in m/10 PdCl<sub>2</sub>-Lösung bei 20°C.  
Einfluß von Alkalalisalz-Zusätzen (0,4 n).  
In der Ordinatenrichtung ist die Äthylen-Aufnahme in Mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Mol PdCl<sub>2</sub> aufgetragen

Solche Komplexbildner sind z. B. die Halogenid-Ionen, welche mit Palladium(II) Halogenokomplexe bilden [5]. Während Fluorid-Ionen die Komplexbildung mit dem Olefin kaum stören, inhibieren Chlorid-, Bromid- und Jodid-Ionen diese in zunehmendem Maß, d. h. sie verschieben das Komplexbildungsgleichgewicht in Richtung der Dissoziation. Dieses Komplex- oder Substitutionsgleichgewicht der Liganden kann man z. B. folgendermaßen formulieren:



Andere, weniger leicht komplexbildende Anionen, wie Sulfat-, Nitrat-, auch Perchlorat-Ionen, stören in geringer Konzentration nicht. Bei Phosphat- und Jodid-Ionen wird die Absorption durch teilweisen Ausfall ihrer Palladiumsalze beeinträchtigt.

Der Einfluß zunehmender Chloridionen-Konzentration wird in Abb. 3 gezeigt.

Werden statt des Palladiumchlorids Lösungen von Palladiumsulfat, -nitrat oder -phosphat mit dem Olefin umgesetzt, so ist das jetzt hauptsächlich von OH<sup>-</sup> oder Wasser koordinierte Zentralion in der Lage, mehr als 1 Mol Olefin zu binden. Besonders ausgeprägt ist diese Erscheinung bei Palladiumsulfat, welches in kurzer Zeit mehr als 1,5 Mol Äthylen pro Mol Palladium auf-

[5] Vgl. H. A. Droll, B. P. Block u. W. C. Fernelius, J. physic. Chem. 61, 1000 (1957).

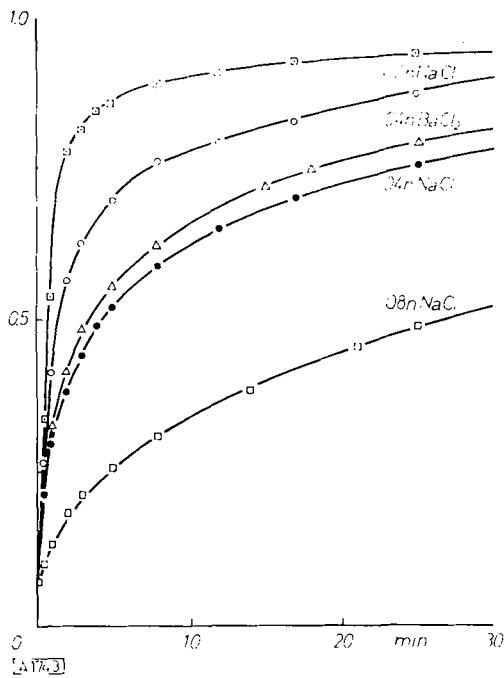


Abb. 3.  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Aufnahme in m/10  $\text{PdCl}_2$ -Lösung bei  $20^\circ\text{C}$ .  
Einfluß der  $\text{Cl}^-$ -Ionen-Konzentration.  
Ordinate: Äthylen-Aufnahme Mol  $\text{C}_2\text{H}_4$ /Mol  $\text{PdCl}_2$

nimmt. Mit zunehmender Komplexhydrolyse wird das überschüssige Olefin wieder desorbiert und der Absorptionswert konvergiert wieder zu dem stöchiometrischen Wert (Abb. 4).

Schon geringe Mengen  $\text{Cl}^-$ -Ionen machen jedoch diese Erscheinung zunichte. Die Absorption nimmt dann wieder ihren normalen Verlauf.

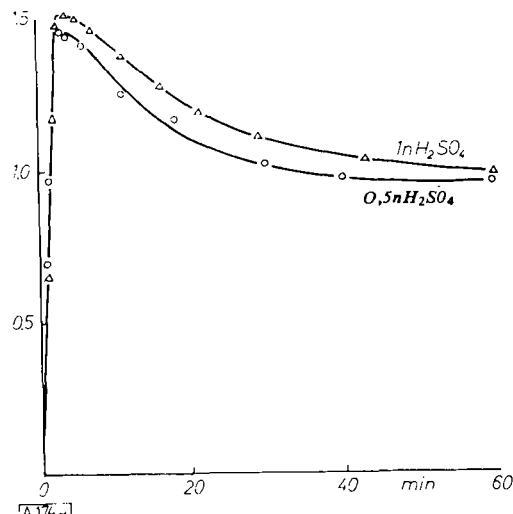
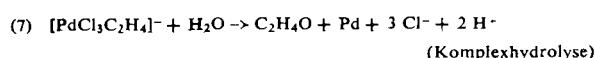


Abb. 4. Äthylen-Aufnahme in m/10  $\text{PdSO}_4$ -Lösung.  
Ordinate: Äthylen-Aufnahme in Mol  $\text{C}_2\text{H}_4$ /Mol  $\text{PdSO}_4$

#### Einfluß der Temperatur

Die Gesamtreaktion setzt sich aus den beiden Teilreaktionen Komplexbildung (Gl. 6) und Komplexhydrolyse zur Carbonylverbindung zusammen:



Der Verlauf der Olefinabsorption bei verschiedenen Temperaturen ermöglicht qualitative Aussagen darüber, welche der beiden Teilreaktionen die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt.

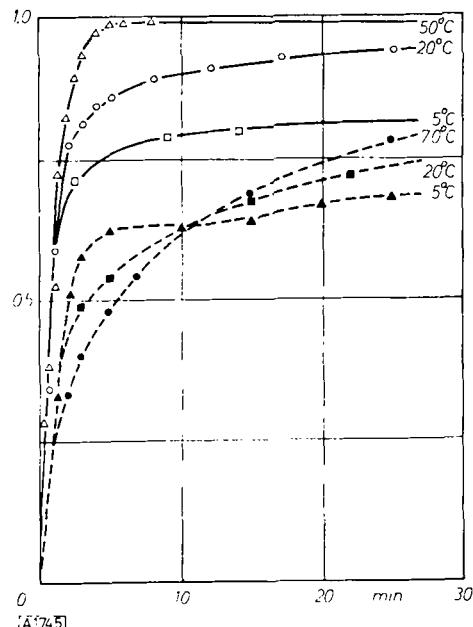


Abb. 5. Olefin-Aufnahme in m/10  $\text{PdCl}_2$ -Lösung.  
Einfluß der Temperatur.  
— Äthylen  
--- = Butylen  
Ordinate: Olefin-Aufnahme in Mol Olefin/Mol  $\text{PdCl}_2$

Äthylen und Butylen werden bei tiefer Temperatur, z. B.  $5^\circ\text{C}$  sehr rasch absorbiert, bis die Gleichgewichtskonzentration an Olefinkomplex gemäß Gl. 6 erreicht ist (siehe Abb. 5). Die weitere Aufnahme entspricht von da ab der Nachbildung des Komplexes und verläuft gemäß der Geschwindigkeit der Komplexhydrolyse, die bei dieser Temperatur sehr langsam und damit geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Absorptionen von Äthylen und Butylen unterscheiden sich in ihrer Höhe auf Grund der verschiedenen Stabilität ihrer Komplexe.

Erhöht man die Temperatur, so verschiebt sich das Bildungsgleichgewicht nach links (Gl. 6), d. h. die Gleichgewichtskonzentration an Olefinkomplex und damit auch die Olefinaufnahme wird erniedrigt. Gleichzeitig wird jedoch die Geschwindigkeit der Hydrolyse erhöht.

Nachdem nun bei Erhöhung der Temperatur die Komplezkonzentration erniedrigt, dessen Hydrolysegeschwindigkeit aber erhöht wird, wird der zunächst steile, im wesentlichen die Olefinabsorption wiedergebende Kurvenast flacher, der ursprünglich flache, die Hydrolyse charakterisierende zunehmend steiler. Als Folge davon überschneiden sich die Temperaturkurven für die Absorption, was bei Butylen deutlich zum Ausdruck kommt.

Bei Äthylen ist sowohl die Gleichgewichtskonzentration an Komplex wie auch die Hydrolysegeschwindigkeit des Komplexes höher als bei Butylen. Die Aufnahme und Umsetzung ist bereits nach wenigen Minuten beendet.

Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion wird also von der Hydrolysereaktion bestimmt. Bei tieferen Tempera-

turen entspricht sie dem flachen Kurvenast, bei höheren wird sie in zunehmendem Maß durch den gesamten Verlauf der Absorptionskurven wiedergegeben.

### Einfluß der $H^+$ -Ionen-Konzentration

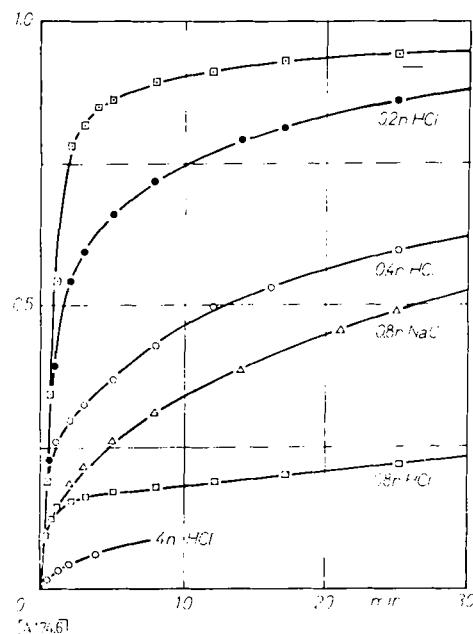


Abb. 6.  $C_2H_4$ -Aufnahme in  $m/10$   $PdCl_2$ -Lösung bei  $20^\circ C$ . Einfluß der  $HCl$ -Konzentration.  
Ordinate: Äthylen-Aufnahme in Mol  $C_2H_4$ /Mol  $PdCl_2$ .

Abb. 6 zeigt den inhibierenden Einfluß, den  $H^+$ -Ionen auf die Reaktion ausüben. Mit steigender  $HCl$ -Konzentration nimmt die Absorption ab, um in 4 n-Lösung fast ganz zum Stillstand zu kommen. Es addieren sich zwei verzögernde Einflüsse, derjenige der  $Cl^-$ -Ionen, durch welchen die Komplexkonzentration erniedrigt wird und derjenige der  $H^+$ -Ionen, welcher die Komplexhydrolyse verlangsamt. Zum Vergleich ist die Absorption in Gegenwart von Natriumchlorid mit eingezzeichnet. Analog zu der von Černjaev und Gelman [6] beobachteten Stabilisierung des Zeise-Salzes in saurer Lösung gegenüber der Hydrolyse nehmen wir an, daß auch beim Palladiumkomplex durch  $H^+$ -Ionen die Komplexhydrolyse verzögert wird. Sie erschweren den nucleophilen Angriff von  $OH^-$ -Ionen, der den hydrolytischen Zerfall einleitet [6a].

Die Hydrolyse der Olefinkomplexe zur Carbonylverbindung verläuft verschieden rasch. So kann man beim Einleiten von Butylen in eine salzaure Palladiumchlorid-Lösung

[6] I. I. Černjaev u. A. D. Gelman, Izvestija Sektora Plat. 14, 96 (1937).

[6a] Anm. bei der Korr.: Während der Drucklegung dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis von einer Veröffentlichung von Warhaftig, Moiseev und Sirkin (Doklady Akad. Nauk UdSSR 139, 1396 (1961)). Die Autoren fanden, daß die Geschwindigkeit der Oxydation von Cyclohexen zu Cyclohexanon in verdünnten Lösungen von  $PdCl_2$  und Benzochinon unabhängig vom  $pH$  ist. Dies steht im Widerspruch zu unseren Ergebnissen. Da nicht anzunehmen ist, daß es sich um verschiedene Reaktionsmechanismen handelt, dürften diese Unterschiede auf die Natur der jeweils vorliegenden Palladiumkomplexe zurückzuführen sein, wobei die Rückwirkungen, welche die Liganden des  $Pd$  ( $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$ ) auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben, berücksichtigt werden müssen.

Lösung unterhalb Raumtemperatur den Komplex kurzzeitig als braunen Niederschlag beobachten. Beim Äthylen fällt sofort Palladiummetall aus.

In schwerem Wasser jedoch tritt auch der Äthylen-Komplex wegen der geringeren Hydrolysegeschwindigkeit infolge des Isotopeneffekts kurzzeitig auf. Die Isolierung dieser Verbindungen scheiterte bisher an experimentellen Schwierigkeiten.

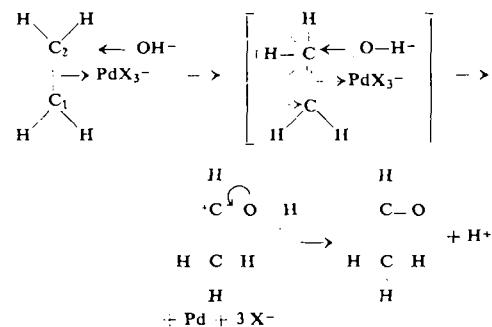
Die geringere Stabilität der Komplexe der höheren Olefine (Gleichgewicht der Komplexbildung) und andererseits die größere Resistenz der Komplexe gegenüber Wasser (Komplexhydrolyse) ist ein wesentlicher Grund dafür, daß sich die Olefine mit wachsender Kettenlänge mit Palladiumchlorid zunehmend langsamer umsetzen.

### Mechanismus der Komplexhydrolyse

Äthylen gibt bei der Umsetzung Acetaldehyd. Andere ungesättigte Verbindungen liefern Carbonylverbindungen, wobei der Sauerstoff an das C-Atom tritt, welches bei säurekatalysierter Wasseranlagerung gemäß der Markownikoffschen Regel die OH-Gruppen aufnehmen würde.

Den Mechanismus der Bildung der Carbonylverbindung hat man schon bei der stabileren Platinverbindung, dem Zeise-Salz, zu klären versucht. Chatt und Duncanson [7] vermuteten, das Zeise-Salz würde zuerst in Äthylen und Platinchlorid dissoziieren. Anschließend würde das freigewordene Olefin zum Alkohol hydratisiert und durch das Platinchlorid zum Acetaldehyd dehydriert. Da Äthanol mit Palladiumchlorid-Lösung wesentlich langsamer reagiert als Äthylen und bei der technischen Aldehyd-Synthese Alkohol nur in Spuren auftritt, muß die Komplexhydrolyse anders verlaufen. Auch Joy und Orchin [8] kamen zu dem Schluß, daß beim hydrolytischen Zerfall des Zeise-Salzes Äthanol nicht als Zwischenstufe gebildet wird.

Ausgehend von der Beobachtung, daß die Hydrolyse durch Säure gehemmt wird, und der Überlegung, daß das Olefin im Komplex positive Teilladungen trägt, wurde angenommen, daß ein  $OH^-$ -Ion das komplexgebundene Olefin angreift [1]. Der Ablauf der Reaktion besteht dann darin, daß das  $\pi$ -Elektronenpaar des Olefins ganz an das  $Pd$  übergeht, wenn gleichzeitig ein Hydridion vom C-2 in die entstehende Oktett-Lücke am C-1 überspringen kann. Zwischen C-2 und Sauerstoff bildet sich dann unter Abstoßen des Protons am Sauerstoff eine Doppelbindung aus.



[7] J. Chatt u. L. A. Duncanson, J. chem. Soc. (London) 1953, 2942.

Obwohl die Reaktion im sauren Medium abläuft, bevorzugen wir die Formulierung mit einem OH<sup>-</sup>-Ion als angreifendes Agens, weil sie den inhibierenden H<sup>+</sup>-Ionen-Einfluß ohne Annahme einer weiteren Zwischenstufe, die mit dem umgebenden Reaktionsmedium in Wechselwirkung treten kann, befriedigend wiedergibt. Es besteht auch die Möglichkeit, daß Hydroxoliganden des Palladiums [9], die in diesem pH-Bereich durchaus vorhanden sind, die Reaktion einleiten.

Charakteristisch für diese Umsetzung ist also ein nucleophiler Angriff auf das Olefin und die Hydridübertragung. Der für die Oxydation des Olefins notwendige Sauerstoff wird vom Wasser geliefert. Nach unserer Hypothese geht bei der Reaktion nur das Sauerstoff-Atom aus dem Wasser an das Olefin über, während die ursprünglich im Äthylen vorhandenen 4 H-Atome im Molekül verbleiben.

Diese Hypothese über den Mechanismus der Komplexhydrolyse fand inzwischen eine schöne Stütze durch einen bisher unveröffentlichten Hinweis aus dem Arbeitskreis Dr. Krekeler (Farbwerke Hoechst). Die Hydrolyse des von Kharasch gefundenen, zweikernigen C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-PdCl<sub>2</sub>-Komplexes in 85-proz. schwerem Wasser im Unterschuß ergibt nämlich einen Acetaldehyd, der im Massenspektrogramm keine Deuterierung zeigt.

Dieses Ergebnis konnte von uns bei der Wiederholung des Versuches mit 99,7-proz. D<sub>2</sub>O bestätigt werden [10]. Allerdings findet dabei immer ein gewisser H-D-Austausch statt [11], den man jedoch weitgehend bei niedrigen Temperaturen (5 °C) und kurzen Reaktionszeiten, die durch Neutralisation der freiwerdenden Salzsäure mit NaOD im Unterschuß erreicht werden, vermeiden kann.

Die Ergebnisse dieser Deuterierungsversuche schließen Reaktionsmechanismen mit Vinylalkohol als Zwischenstufe aus, wie sie von Moiseev, Warhaftig und Sirkin [12] vorgeschlagen wurden. Dabei sollte nämlich ein H-Atom des Acetaldehyds aus dem Wasser stammen d. h. in schwerem Wasser müßte ein an der Methyl-Gruppe deuterierter Acetaldehyd entstehen. Ein solcher wurde jedoch nicht erhalten.

Im Einklang mit unseren Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus stehen auch die Ergebnisse, die beim Umsatz mit anderen ungesättigten Verbindungen erhalten wurden.

Ist die reagierende Doppelbindung unsymmetrisch substituiert, so findet die nucleophile Addition des OH<sup>-</sup>-Ions vorwiegend an dem C-Atom der Doppelbindung statt, von dem sich das Hydrid-Ion am leichtesten ablösen läßt. Befinden sich an der Doppelbindung z. B. Alkyl- oder Aryl-Gruppen, so werden die OH<sup>-</sup>-Ionen überwiegend an das C-Atom addiert, das die Alkyl-

[8] I. R. Joy u. M. Orchin, Z. anorg. allg. Chem. 305, 236 (1960).

[9] Vgl. I. Leden u. J. Chatt, J. chem. Soc. (London) 1955, 2936 und [8].

[10] Wir sind Dr. H. Krekeler für die Ermöglichung von massenspektroskopischen Untersuchungen bei den Farbwerken Hoechst zu großem Dank verpflichtet. Ferner danken wir Dr. W. Klein-paul (Consortium f. elektrochem. Industrie), der den Nachweis auf infrarotspektroskopischem Weg führte.

[11] R. Klar, Z. physik. Chem. Abt. B 26, 335–42.

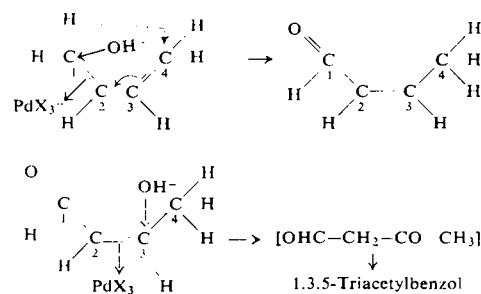
[12] I. I. Moiseev, M. N. Warhaftig u. J. H. Sirkin, Doklady Akad. Nauk UdSSR 130, 820–23 (1960); 133, 377–80 (1960).

bzw. Aryl-Gruppe trägt. Auf diese Weise entstehen z. B. aus  $\alpha$ -Olefinen Methylketone, aus Styrol Acetophenon usw.

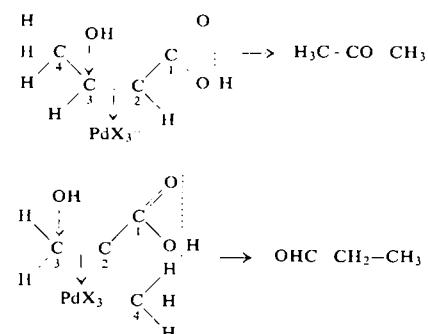
Neben den Methylketonen entstehen aus den  $\alpha$ -Olefinen auch teilweise die entsprechenden Aldehyde. In gewissem Umfang läßt sich diese Reaktion auch beeinflussen. Beim Styrol kann man die Reaktion sogar so leiten, daß der Phenylacetaldehyd Hauptprodukt wird. Hierüber wird jedoch gesondert berichtet [13].

Atomgruppierungen wie z. B. C=C, C=O, COOH, NO<sub>2</sub> dirigieren dagegen an das zum Substituenten entferntere C-Atom der Doppelbindung [14].

Butadien als einfaches Olefin mit C=C in Nachbarstellung zur Doppelbindung reagiert in erster Stufe zu Crotonaldehyd (Addition am C-1, vgl. 1,4-Addition). Dieser setzt sich noch einmal mit PdCl<sub>2</sub> um, wobei die entstandene Carbonylgruppe den Eintritt des zweiten OH<sup>-</sup>-Ions an das C-3 dirigiert. Es entsteht also 3-Keto-butyraldehyd, der im sauren, kondensierenden Medium als 1,3,5-Triacetylbenzol gefaßt werden kann. Analog ist auch der Umsatz von 2,3-ungesättigten Carbonsäuren zu Ketocarbonsäuren zu deuten, die dann in zweiter Stufe decarboxylieren.



Bei der Crotonsäure dirigieren beide Substituenten an der Doppelbindung, Methyl und Carboxyl, an das C-3, wodurch nach Decarboxylierung Aceton gebildet wird. Dagegen entsteht im Fall der isomeren Methacrylsäure nach der Decarboxylierung Propionaldehyd, da sowohl die Carboxylgruppe an das C-3-Atom dirigiert, als auch nur von diesem ein Hydridion abgelöst werden kann.



Die meisten Umsetzungen an ungesättigten Verbindungen folgen diesem Reaktionsschema, aber nicht alle lassen sich in gleicher Weise überblicken. Der normale Reaktionsablauf wird häufig durch Nebenreaktionen, wie Hydrolyse, Hydrierung, Decarboxylierung, Kon-

[13] W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier u. J. Smidt, Chem. Ber., im Erscheinen.

[14] S. a. J. Smidt u. R. Sieber, Angew. Chem. 71, 626 (1959).

densation u. a. überdeckt. Weitere Beispiele für die Bildung von Carbonylverbindungen sind den unter [1] und [14] verzeichneten Zitaten zu entnehmen.

### Nebenreaktionen

Die Hydrolyse des Olefin-PdCl<sub>2</sub>-Komplexes kann in der eben diskutierten Weise nur ablaufen, wenn das C-Atom, an dem die nucleophile Addition eintritt, noch mit einem H-Atom verbunden ist, damit dieses als Hydrid-Ion zum anderen Kohlenstoff der Doppelbindung überwechseln kann. Ist kein Wasserstoff an diesem C-Atom gebunden, wie z. B. bei i-Butylen, so kann die „normale“ Komplexhydrolyse nicht ablaufen und es kommt zu Ausweichreaktionen. Nur die in Richtung Aldehyd verlaufende Umsetzung zu einer untergeordneten Menge i-Butyraldehyd folgt dem diskutierten Reaktionsschema. Zur Hauptsache findet aber eine säurekatalysierte Hydratation zum t-Butanol statt, an der sich PdCl<sub>2</sub> nicht nennenswert beteiligt. Daneben entsteht u. a. auch etwas Methacrolein.

Auffallend bei der Umsetzung von Isobutylen mit Palladiumsalzlösungen ist das Auftreten von Aceton als Nebenprodukt, was durch niedrige H<sup>+</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Ionen-Konzentrationen begünstigt wird. Unter ähnlichen Bedingungen beobachtet man bei unverzweigten  $\alpha$ -Olefinen in geringem Umfang die Bildung von Aldehyden, welche ein C-Atom weniger enthalten als das Ausgangsolefin. Es scheint sich hier um eine allgemeine Nebenreaktion zu handeln, bei der es zu einer Spaltung der C=C-Doppelbindung kommt.

## II) Nichtoxydative Reaktionen von Palladiumsalzen mit ungesättigten Verbindungen

### Bildung von Komplexen

Die Komplexbildung durch Absorption des Olefins in der PdCl<sub>2</sub>-haltigen Lösung unterliegt, wie gesagt, einem reversiblen Gleichgewicht. Unterbindet man die Komplexhydrolyse durch Abwesenheit von Wasser, so lässt sich das Olefin durch Erwärmung der Lösung wieder desorbieren; PdCl<sub>2</sub> wird hierbei nicht reduziert. Von die-

ser Möglichkeit kann man zum Abtrennen der Olefine Gebrauch machen. Läßt man Olefine längere Zeit bei höheren Temperaturen auf solche Lösungen einwirken, so findet teilweise Polymerisation statt, die jedoch meist nur zum Dimeren führt.

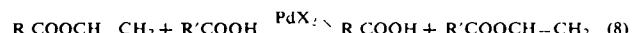
Einen anderen Komplextyp erhält man beim Umsetzen von Isobutylen mit einer Essigsäure-Acetat gepufferten wässrigen Palladiumchlorid-Lösung. Bis zu 80 % des Palladiumchlorids gehen in das Di-methallyl-di-palladium(II)-dichlorid [C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>PdCl]<sub>2</sub> über, in dem das Olefin als Anion vorliegt [15]. Gleiche Komplextypen haben wir erstmals auch aus Allyl- und Crotylalkohol mit wasserfreiem Palladiumchlorid herstellen können [16].

Auch mit Cyclopentadien erhält man keine Carbonyl-Verbindung, sondern eine Verbindung der Bruttozusammensetzung C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>PdCl [17].

### Umesterung und Verseifung

Zur Gruppe der Reaktionen, bei denen ebenfalls kein Palladium reduziert wird, gehören auch die Vinylierung von Carbonsäuren mit Vinylestern anderer Carbonsäuren und die Verseifung von Vinylestern.

So bilden sich bei der Einwirkung von Vinylestern auf Carbonsäuren in Anwesenheit von Palladiumsalzen nach kurzer Zeit die entsprechenden neuen Vinylester in sehr guten Ausbeuten gemäß Gl. 8.



Die Umsetzungen gehen schon bei Zimmertemperatur gut vonstatten. Höhere Temperaturen beschleunigen natürlich die Einstellung des Gleichgewichtes. Auch Verbindungen anderer Platinmetalle, insbesondere solche des Platins und Rhodiums, sind als Katalysatoren geeignet. Beispiele für diese allgemein anwendbare Reaktion werden in Tabelle 1 gegeben.

Arbeitet man mit wässrigem PdCl<sub>2</sub>, so kommt es zur Verseifung, und zwar rascher als in gleich starker Säure. Aus Vinylestern und Vinylhalogeniden entsteht Acetaldehyd, aus  $\alpha$ -Methyl-vinylestern Aceton.

Säure	Molverhältnis Vinylacetat/ Säure	Katalysator Mol Kat. $\cdot$ 10 <sup>2</sup> / Mol Säure	°C	h	Umsatz %	Ausb. %	K <sub>p</sub> °C/Torr	Bemerkung
Propionsäure	3	Pd 0,5	76–80	3	45	96	93/720	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4062
Propionsäure	3	Pt 0,5	76 80	5	38	97		
Laurinsäure	3	Pd 1,4	76–80	5	77	98	107–109/2	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4439
Laurinsäure	6	Pd 1,4	25	8	55	96		
Laurinsäure	3	Rh 1,3	76 80	5	28	99		
$\alpha$ -Chlorpropionsäure	3	Pd 0,5	76–80	2	65	95	33/10	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> = 1,4356
Crotonsäure	3	Pd 0,8	76 80	5	55	90	92/200	
Sorbinsäure	3	Pd 1,0	76–80	4	39	92	53 54/1	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5145
Stearinsäure	6	Pd 1,4	76 80	3,5	70	90	203/5	
Ölsäure	3	Pd 1,6	76 80	5,5	70		171–175/2	
Benzoesäure	3	Pd 1,2	76 80	3	53	98	81/9	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5272
Adipinsäure { - Monoester	4,5	Pd 1,0	80–90	2,5	38	95	127/1,5	F <sub>p</sub> 38 °C
- Diester								
$\epsilon$ -Phthalimidocapronsäure	6,5	Pd 0,8	76–80	4	53	98	89–90/1,5	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4541
								F <sub>p</sub> 51 °C

Tabelle 1. Herstellung von Vinylestern durch Umvinylierung mit Vinylacetat in Gegenwart von Platinmetallsalzen

[15] Unveröffentlichte Arbeiten von Dr. H. Anselm, Cons. f. elektrochem. Ind., siehe Anm. [16], vgl. hierzu auch R. Hüttel, J. Kratzer u. M. Bechler, Chem. Ber. 94, 766 (1961).

[16] J. Smidt u. W. Hafner, Angew. Chem. 71, 284 (1959).

[17] J. Smidt u. R. Jira, Angew. Chem. 71, 651 (1959).

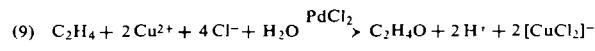
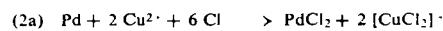
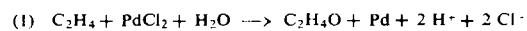
Analog zur Bildung von Carbonyl-Verbindungen bei der Hydrolyse von Olefinkomplexen nehmen wir auch hier einen nucleophilen Angriff eines Carboxylat-, bzw. eines Hydroxyl-Ions auf den im Komplex gebundenen Vinylester an.

Die zunehmend starke Verzögerung der Verseifung von Vinylchlorid durch den sich bildenden Chlorwasserstoff kann ebenfalls als ein Hinweis für den Reaktionsverlauf über einen Palladium-Komplex gelten, dessen Bildung und Hydrolyse durch  $\text{Cl}^-$ - bzw.  $\text{H}^+$ -Ionen inhibiert wird.

### III) Olefinoxidation in Gegenwart von Kupferchlorid

Das bei der Olefinoxidation mit Palladiumchlorid in stöchiometrischer Menge ausfallende Palladiummetall wird bei einer kontinuierlichen Reaktionsführung durch Kupfer(II)-chlorid wieder oxydiert.

Außer  $\text{CuCl}_2$  sind natürlich alle anderen Oxydationsmittel verwendbar, deren Redoxpotential über dem des Übergangs  $\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Pd}^{II}$  liegt. Aber  $\text{CuCl}_2$  eignet sich am besten, da  $\text{Cu}^{I}\text{Cl}$  durch  $\text{O}_2$  sehr leicht wieder in seine höhere Oxydationsstufe zurückgeführt werden kann.



Das  $\text{Cu}^{2+}$  wird dabei stöchiometrisch entsprechend der gebildeten Carbonylverbindung zum  $\text{CuCl}$  reduziert, welches bei geringeren Konzentrationen als Dichloro-Komplex in Lösung bleibt. Bei weitergehender Reduktion fällt  $\text{CuCl}$  aus, was durch niedrige  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen begünstigt wird. Das  $\text{PdCl}_2$  übernimmt hier jetzt eine katalytische Funktion. Selbst mit sehr geringen Pd-Konzentrationen lassen sich große Äthylen-Mengen je Zeiteinheit umsetzen. Es kommt, wenn genügend  $\text{CuCl}_2$  zugegen ist, infolge der sofort einsetzenden Oxydation des Pd-Metalls überhaupt nicht mehr zum Ausfallen von metallischem Pd. Dieses Nichtausfallen des Pd ist für eine gleichmäßige Reaktionsführung ausschlaggebend. Es beweist auch, daß die Umsetzung am Pd die langsamere Teilreaktion ist, die die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion (9) bestimmt. Deshalb gelten für die Reaktion mit  $\text{PdCl}_2$  in Gegenwart von  $\text{CuCl}_2$  grundsätzlich die gleichen Gesichtspunkte, in bezug auf die Einflüsse der  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$ -Konzentrationen und Temperatur, wie für die Reaktion mit  $\text{PdCl}_2$  allein.

Während der Umsetzung des Olefins entsprechend Gl. (9) bleibt die  $\text{PdCl}_2$ -Konzentration konstant. Aber es ändern sich die Konzentrationen der  $\text{H}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen, die beide – wie erwähnt – die Geschwindigkeit der Reaktion beeinträchtigen.

Diesen Einfluß während der Umsetzung gibt Abb. 7 wieder. Sie zeigt die Äthylen-Absorption (Aufnahme je 10 min), die jetzt der Reaktionsgeschwindigkeit gleich-

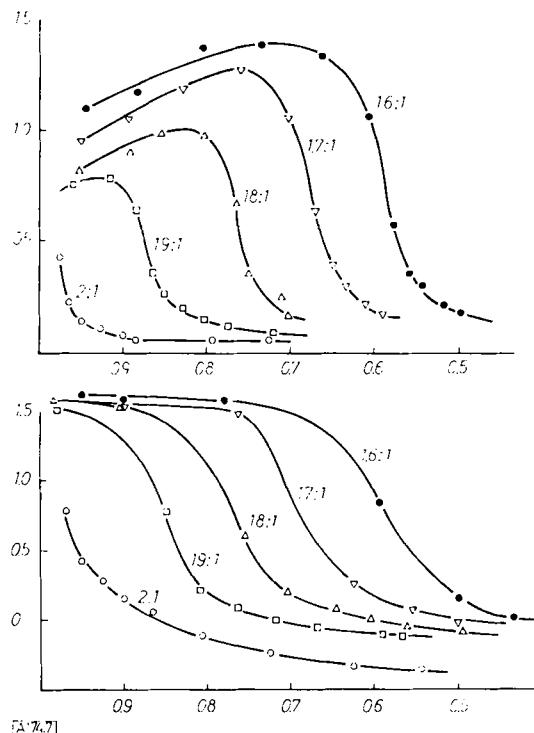


Abb. 7. Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und  $p\text{H}$ -Wert. Die Ziffern an den Kurven geben das Verhältnis  $[\text{Cl}^-]/[\text{Cu}^{2+}]$  an.  
Abszissenwerte =  $\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{\text{Cu ges.}}$   
Ordinate im oberen Abbildungsteil = m Mol  $\text{C}_2\text{H}_4/10 \text{ min}$   
Ordinate im unteren Abbildungsteil =  $p\text{H}$

zusetzen ist, in Abhängigkeit vom Oxydationsgrad der Lösung, der ausgedrückt ist durch den Molenbruch

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}^+]} \cdot$$

Führt man die Umsetzung in Gegenwart von reinem  $\text{CuCl}_2$  aus, so fällt unmittelbar nach Beginn die Geschwindigkeit rasch ab. Verringert man den  $\text{Cl}^-$ -Gehalt in der Katalysatorlösung bei gleichbleibendem Cu-Gehalt z. B. durch teilweises Ersetzen des  $\text{CuCl}_2$  durch Kupferacetat oder Kupferoxychlorid, so steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender  $\text{Cl}^-$ -Konzentration beträchtlich an. Gleichzeitig wird der starke Abfall zu niedrigeren Oxydationsgraden hin verschoben.

Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit ist durch die Verringerung der  $\text{Cl}^-$ -Ionen-Konzentration allein nicht zu erklären, denn im technischen Katalysator übertrifft diese die  $\text{Pd}^{II}$ -Konzentration etwa um das 200- bis 400-fache. Eine Änderung der Cl-Konzentration um 10 bis 20 % kann eine solche Wirkung nicht zeigen.

Betrachtet man hingegen den Verlauf des  $p\text{H}$ -Werts während der Reaktion, so erkennt man, daß ein starker Abfall, d.h. eine Zunahme der  $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentration genau bei dem gleichen Oxydationsgrad eintritt, bei dem auch die Reaktionsgeschwindigkeit abfällt.

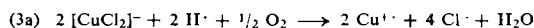
Die  $p\text{H}$ -Kurven sind nach Form und Bedeutung Neutralisationskurven. Durch die bei der Reaktion (Gl. 9) freiwerdenden  $\text{H}^+$ -Ionen wird das basische Kupfersalz neutralisiert, welches dann zugegen ist, wenn die  $\text{Cl}^-$

Konzentration niedriger ist als dem stöchiometrischen Verhältnis für  $\text{CuCl}_2$  entspricht. Die Zunahme der  $\text{H}^+$ -Konzentration um 1 bis 2 Zehnerpotenzen wirkt sich natürlich auf die Geschwindigkeit entsprechend stark aus.

Für die technische Umsetzung ist der Bereich eines hohen  $p\text{H}$ -Werts, also hoher Reaktionsgeschwindigkeit, von großer Bedeutung und man wird bestrebt sein, innerhalb eines solchen Bereiches zu arbeiten.

In diese Vorgänge gemäß Gl. 9 spielt noch mit hincin, daß Äthylen nicht nur mit  $\text{PdCl}_2$ , sondern auch mit  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}$  Komplexe bildet. Mit der Zunahme der  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}$ -Konzentration während der Umsetzung läuft eine Zunahme der Konzentration des  $\text{C}_2\text{H}_4$  in der Lösung einher. Der Cu-Komplex ist aber weniger stabil als der Pd-Komplex und kann seinen Liganden an das Pd leicht abgeben.

Die Oxydation des Kupfer(I)-chlorids mit Sauerstoff oder Luft gemäß Gl. (3a) verläuft rasch und vollständig,



führt man sie unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur) wie die Olefinumsetzung durch, so liegen auch die Reaktionsgeschwindigkeiten in der gleichen Größenordnung.

#### IV) Technische Verfahren

Für die Kombination der beiden Reaktionsschritte, Reaktion (8) und Oxydation (9) zu einem kontinuierlichen Verfahren bieten sich zwei Möglichkeiten an:

1. Das Einstufenverfahren: es werden Olefin und Sauerstoff gleichzeitig mit der Katalysatorlösung umgesetzt und

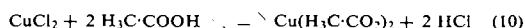
2. das Zweistufenverfahren: es wird zuerst das Olefin mit der Lösung umgesetzt, dann die gebildete Carbonyl-Verbindung abgetrennt und schließlich die reduzierte Lösung zur Oxydation mit Sauerstoff oder Luft behandelt.

Beim Zweistufenverfahren verläuft die Reaktion in bezug auf Kupfer entsprechend Gl. 9 stöchiometrisch. Es ist deshalb eine hohe Cu-Konzentration zweckmäßig, weil dadurch ein hoher Äthylen-Umsatz pro Volumen Katalysator möglich wird. Durch ein niedriges Cl/Cu-Verhältnis kann man sowohl einen weiten Bereich hoher Geschwindigkeit, wie auch eine hohe absolute Reaktionsgeschwindigkeit wählen und damit die Reaktionszeiten kurz halten, was für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens von Bedeutung ist.

Das Chlor-Kupfer-Verhältnis kann aber nicht beliebig niedrig gewählt werden, da der ausnutzbare Bereich, die Oxydationskapazität des Katalysators, nicht nur durch den  $p\text{H}$ -Sprung, sondern bei niedrigem Chlorgehalt besonders durch das Ausfallen von Kupfer(I)-chlorid, später mitunter sogar des Pd und bei hohen Oxydationsgraden durch das Ausfallen von Cu-Oxychlorid begrenzt wird.

Es sind selbstverständlich für die Umsetzung alle Maßnahmen schädlich, die den  $p\text{H}$ -Wert erniedrigen. So erniedrigen Zusätze von Mineralsäuren, etwa zur Verhinderung des Ausfalls von Cu-Oxychlorid, sowohl die absolute Geschwin-

digkeit wie auch den Bereich hoher Geschwindigkeit. Selbst Essigsäure, die bei der Herstellung von Acetaldehyd als Nebenprodukt anfällt, wirkt wegen ihrer großen Affinität zu Kupfer nach Gl. 10 als starke Säure und muß laufend aus dem Katalysator entfernt werden.



In gewissem Maß stört infolge Hydrolyse auch Kupfer(II)-chlorid selbst.

Nachdem hier Äthylen und Sauerstoff getrennt reagieren, ändern sich während der Reaktion und Oxydation laufend die Konzentrationen aller Reaktionsteilnehmer, mit Ausnahme von  $\text{PdCl}_2$ . Das Zweistufenverfahren ist demnach dadurch charakterisiert, daß sich der Oxydationsgrad der Katalysatorlösung periodisch ändert. Als Maß für den jeweiligen Oxydationsgrad der Lösung kann das Redoxpotential für den Übergang von Cu(II) zu Cu(I) entsprechend Gl. (11) angesehen werden, das im wesentlichen durch die Konzentrationen von  $\text{Cu}^{\text{II}}$  und  $\text{Cu}^{\text{I}}$  bestimmt ist



Die Potentialmessung ist für das Überwachen der Umsetzung ein wertvolles Hilfsmittel und gestattet es, eine technische Anlage automatisch zu steuern.

Beim Einstufenverfahren verlaufen Reaktion und Oxydation gleichzeitig. Es stellt sich entsprechend den Reaktionsbedingungen – Druck, Temperatur, der Zusammensetzung des Katalysators und des Äthylen-O<sub>2</sub>-Gemisches – ein stationärer Zustand ein, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die Reaktion und Oxydation mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen. Der Ausdruck „stationär“ bedeutet, daß die Konzentrationen aller Katalysatorkomponenten konstant bleiben. Das Einstufenverfahren ist also durch konstanten Oxydationsgrad des Katalysators charakterisiert.

Man wird natürlich bemüht sein, den stationären Zustand in den Bereich hoher Reaktionsgeschwindigkeit zu legen. Dies kann durch Variieren des Cl/Cu-Verhältnisses wie auch der Gaszusammensetzung geschehen. Da man wegen der Explosionsgrenzen des Äthylen-Sauerstoff-Gemisches vorziehen wird, mit niederen Sauerstoffkonzentrationen zu arbeiten, ist es beim Einstufenverfahren nötig, das Cl/Cu-Verhältnis höher als beim Zweistufenprozeß zu halten. Dadurch wird ein Absinken des stationären Zustands zu Oxydationsgraden, bei denen CuCl ausfällt, vermieden.

Beim Einstufenverfahren verläuft die Umsetzung auch bezüglich des Kupfers im Katalysator katalytisch. Es ist hier deshalb keine so hohe Gesamtkupferkonzentration wie beim Zweistufenverfahren erforderlich.

Beide Möglichkeiten,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{O}_2$  gemeinsam oder getrennt umzusetzen, sind zu technischen „Know-Hows“ ausgearbeitet worden. Wir haben uns mit beiden Möglichkeiten auseinandergesetzt, uns im wesentlichen aber auf das Zweistufenverfahren konzentriert [18, 19].

[18] Das „Know-How“ des Einstufenverfahrens wurde von den Farbwerken Hoechst ausgearbeitet.

[19] Um die technische Entwicklung des Verfahrens machten sich vor allem Direktor *W. Fritz*, Obering. *F. Gerschner*, Dr. *J. Poßberg* (Wacker-Chemie, Werk Burghausen) und Dipl.-Ing. *H. Kojer* (Consortium) verdient.

Äthylen wird bei mäßigem Überdruck und mittleren Temperaturen mit der Katalysatorlösung in einmaligem Durchgang durch einen Strömungsreaktor zu über 99 % umgesetzt. Der gebildete Acetaldehyd destilliert nach dem Entspannen der Katalysatorlösung durch die darin gespeicherte Reaktionswärme (von 58 Kcal/Mol Ach)

$\text{CO}_2$ ) und anschließend von höhersiedenden Nebenprodukten (chlorierten Acetaldehyden, Chloroform, Methylenchlorid, Äthylenchlorid, Äthylenchlorhydrin, HOAc u. a.) und Wasser abgetrennt wird. Das Reinprodukt hat dann die Qualität wie Acetaldehyd aus anderen Verfahren.

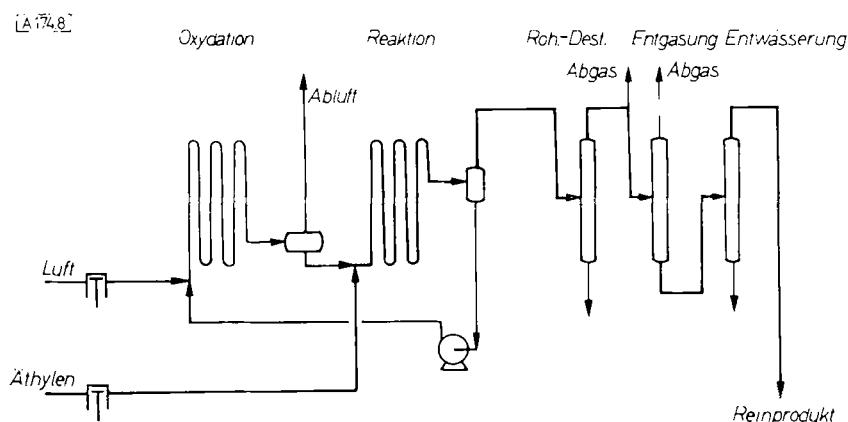


Abb. 8. Schema des Zweistufenverfahrens

ab und wird durch Dephlegmieren zu einem hochprozentigen Rohprodukt konzentriert. Die vom Aldehyd befreite Katalysatorlösung wird dann mit Hilfe einer Umlaupumpe in den Oxydationsreaktor gefördert, aus dem sie nach Behandeln mit Luft in den Reaktor für die

Neben den angegebenen Nebenprodukten entsteht in geringer Menge Oxalsäure, welche als schwerlösliches Kupferoxalat in Lösung bleibt. Durch getrenntes Erhitzen eines Katalysatorteilstromes wird dieses zu  $\text{CO}_2$  unter Bildung von Kupfer(I)-chlorid oxydiert.

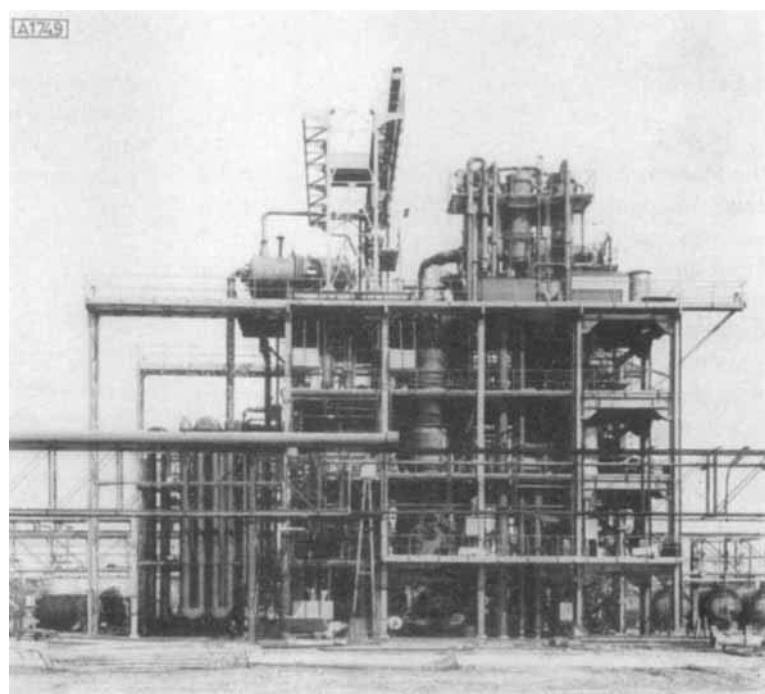


Abb. 9. Produktionsanlage für Acetaldehyd aus Äthylen (Zweistufenverfahren). Jahreskapazität ca. 15000 t.

Äthylen-Reaktion zurückströmt. Der Umsatz des  $\text{O}_2$  aus der Luft ist so groß, daß die Abluft als Schutzgas genutzt werden kann. – Das Umsetzen in zwei voneinander getrennten Reaktoren und der Verzicht auf ein Kreisgas ermöglichen die Verwendung von Äthylen aus Gasgemischen mit anderen Kohlenwasserstoffen.

Die Reinigung des Aldehyds geschieht in einer zweistufigen Destillation, in der zuerst von niedriger als Acetaldehyd siedenden Nebenprodukten ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,

Die Katalysatorlösung korrodiert die meisten Metalle sehr stark. Titan gehört zu den wenigen Metallen mit Dauerresistenz. Die Notwendigkeit, Titan zu verwenden, hat die rasche Entwicklung einer verfeinerten Verarbeitungstechnik, besonders für Auskleidungen von Reaktionsapparaten und den Bau von Ti-Umlaupumpen, nach sich gezogen.

Das Verfahren der Direktoxydation von Äthylen hat bei Unternehmen der chemischen Großindustrie, die an Acetaldehyd interessiert sind, großen Widerhall gefunden. Es kann wohl schon heute ohne Übertreibung gesagt werden, daß sich die Direktoxydation nicht nur gegenüber den Acetylen-Verfahren durchsetzt, sondern auch mehr und mehr gegenüber den konventionellen Äthylen-Verfahren. Und das vor allem wegen der günstigen Ausbeuten, des niedrigen Energiebedarfs und des verhältnismäßig niedrigen Investitionsaufwands. Zur Zeit sind Anlagen in aller Welt im Bau.

Auch für die technische Oxydation der nächsthöheren Olefine wird man sich in der Zukunft die Komplexreaktion mit  $PdCl_2$  mehr und mehr zunutze machen.

Eingegangen am 20. November 1961 [A 174]

## Die Anwendung der Massenspektrometrie in der organischen Chemie, insbesondere zur Strukturaufklärung von Naturstoffen

VON PROF. DR. K. BIEMANN

DEPARTMENT OF CHEMISTRY, MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
CAMBRIDGE, MASS., USA

*Die Massenspektrometrie ist für die Bestimmung der Struktur organischer Verbindungen sehr brauchbar. Bei äußerst geringem Substanzbedarf erhält man Informationen über die Molekülgroße und die Anordnung der Atomgruppen im Molekül. Eine gewisse Flüchtigkeit der Substanz ist Voraussetzung. Die in der Ionenquelle stattfindenden Zerfallsreaktionen können im allgemeinen als solche von „Carbonium-Ionen ohne Lösungsmittel“ angesehen werden. An Hand von Beispielen wird die Anwendung zur Strukturaufklärung von Naturstoffen, wie Lipoiden, Aminosäuren, Peptiden und Alkaloiden erläutert.*

### 1. Einleitung

Die Massenspektrometrie ist als eine physikalische Methode bekannt, welche zur Bestimmung von stabilen Isotopen, zur Analyse von Gasen, zur Bestimmung von Atom- und Molekulargewichten und in der Petroleumindustrie zur Routineanalyse von komplexen Kohlenwasserstoff-Gemischen benutzt wird. Obwohl instrumentelle Verfahren, wie die Ultraviolett-, Infrarot- und in neuerer Zeit auch die Kernresonanzspektrometrie, sich in der organischen Chemie einen nicht mehr wegzudenken Platz errungen haben, ist die Massenspektrometrie erst seit kurzem eingehender zur Lösung organisch-chemischer Probleme, wie der Identifizierung und Strukturaufklärung organischer Verbindungen, herangezogen worden. Da die Schlüsse, die sich aus einer eingehenden Interpretation eines Massenspektrums ziehen lassen, von ganz anderer Art sind als die Informationen, die aus den genannten Absorptionspektronen erhalten werden, ist die neue Methode eine wesentliche Bereicherung der Hilfsmittel, die dem Organiker heute zur Verfügung stehen. So kann beispielsweise die Verknüpfung einzelner Atomgruppen im Molekül, die Größe und Struktur von Seitenketten, die Anwesenheit und oft auch Zahl von Heteroatomen sowie in den meisten Fällen das genaue Molekulargewicht aus dem Spektrum herausgelesen werden. Die sehr geringe Substanzmenge (Bruchteil eines Milligrammes oder, wenn nötig, einige Mikrogramme), welche zur Aufnahme eines Spektrums benötigt wird, ist sicherlich ein

großer Vorteil, besonders für den Naturstoffchemiker. Nachteilig ist, daß die Substanz einen gewissen Dampfdruck besitzen muß; daher kommt manchmal der Auswahl eines geeigneten Derivates besondere Bedeutung zu.

### 2. Prinzip und Arbeitsweise

Die Grundlagen der Funktion eines Massenspektrometers dürfen als bekannt vorausgesetzt werden, zumal hierüber einige ausgezeichnete Monographien [1–3] zur Verfügung stehen. Dagegen sollen einige spezielle Probleme, die mit der Handhabung flüssiger oder fester organischer Substanzen verbunden sind, kurz diskutiert werden.

Im Massenspektrum sind die Häufigkeiten der von der Substanz unter Elektronenbeschluß gebildeten Molekül- und Fragment-Ionen nach ansteigender Masse aufgezeichnet (Abb. 1). Zur Erzeugung dieser Ionen muß die Substanz in der sog. Ionenquelle als Dampf unter einem Druck von ca.  $10^{-6}$  Torr anwesend sein; dieser Druck muß auch während der Aufnahme des Spektrums konstant gehalten werden, um reproduzier-

[1] H. Ewald u. H. Hintenberger: Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1953.

[2] L. Jenckel u. E. Dörnenburg, in E. Müller (Herausg.): Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Band III, Teil 1, S. 693–752, Thieme, Stuttgart 1955.

[3] J. H. Beynon: Mass Spectrometry and its Use in Organic Chemistry, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1960, D. van Nostrand Co. Inc., Princeton, N.J., 1960.