

Eine dritte Art von Liganden, z. B. OH^- , F^- und H_2O , kann weitere sp-Elektronen in unbesetzte Bahnen des Metalls abgeben und so die Elektronenladung am Metall verändern. Die hohe Elektronenzahl am Zentralatom bedingt eine leichte Elektronenabgabe an Oxydationsmittel, wodurch jetzt die hohe Oxydationsstufe stabilisiert wird.

Es gibt auch Liganden, welche sowohl die niedrigen als auch die höheren Oxydationsstufen stabilisieren. $\text{o-C}_6\text{H}_4[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ z. B. bildet Komplexe mit einer höheren Koordinationszahl als durch die Regel von der effektiven Atomzahl bestimmt ist. Die überschüssigen Elektronen können leicht durch Oxydation entfernt werden. Eine andere Gruppe sind Heterocyclen, deren leicht polarisierbares π -Elektronensystem sowohl Elektronen an das Metall abgeben als auch von diesem aufnehmen kann.

Auch die Elektronenstruktur des Metalls ist für das Auftreten stabiler Oxydationsstufen maßgebend. Nach der Ligandenfeldtheorie spalten die fünfzähnig entarteten d-Orbitale bei oktaedrischen Komplexen unter dem Einfluß des Ligandenfelds in drei Orbitale niedrigerer und zwei Orbitale höherer Energie auf, so daß sich beim $\text{Co}(\text{II})$ ein und beim $\text{Ni}(\text{II})$ zwei ungepaarte Elektronen auf den Bahnen höherer Energie befinden und bei Vorhandensein eines genügend starken Ligandenfelds leicht abgegeben werden können. Als stabile Oxydationsstufen entstehen $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Ni}(\text{III})$ und sogar $\text{Ni}(\text{IV})$. $\text{Fe}(\text{III})$ ist unter dem Einfluß des starken Ligandenfelds von CN^- ein starkes Oxydationsmittel, da die Orbitale niedriger Energie nur mit fünf Elektronen besetzt sind und leicht ein weiteres aufnehmen können.

Ein Beispiel für die Anwendung dieser Überlegungen ist die Lufttrocknung eines Sojaöl-Alkydfilms in Gegenwart eines $\text{Co}(\text{II})$ -o-Phenanthrolin-Komplexes (1:2), der O_2 zur Hyperoxydstufe (O_2^-) reduzieren kann. (O_2^-) besetzt eine freie Koordinationsstelle und leitet die radikalische Vernetzung des Harzes ein. Der Sauerstoff wird dabei zur Peroxydstufe (O_2^{2-}) reduziert. Das Peroxyd reduziert das zuerst gebildete $\text{Co}(\text{III})$ wieder zu $\text{Co}(\text{II})$. Die Katalyse durch $\text{Co}(\text{II})$ wird durch ein drittes Mol o-Phenanthrolin unterbunden. In Gegenwart eines Liganden mit niedrigerer Feldstärke kann die Oxydation zum $\text{Co}(\text{III})$ unter Bildung der Hyperoxyds nicht stattfinden. Liganden höherer Feldstärke (z. B. CN^-) verhindern die Reduktion zu $\text{Co}(\text{II})$. Die Wahl des Liganden geeigneter Feldstärke ist also für solche katalytischen Prozesse und vor allem auch bei biochemischen Reaktionen von entscheidender Bedeutung.

Olefin-Oxydation mit Palladiumchlorid [1]

J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, A. Sabel, J. Sedlmeier und R. Sieber, München

Die Oxydation von Olefinen mit Palladiumchlorid zu Carbonylverbindungen verläuft über Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe. Der die Hydrolyse dieses Komplexes einleitende Schritt besteht, wie kinetische Untersuchungen zeigen, in einer intramolekularen Reaktion des komplexgebundenen Olefins mit einem Hydroxyd-Liganden des Palladiums. Analoge Reaktionen dürften die Bildung von Vinylacetat und Isopropenylacetat aus Äthylen bzw. Propylen und Essigsäure sowie die Bildung von Vinylchlorid durch thermische Zersetzung von $\text{K}[\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_3]$ sein. Neben der Olefin-Oxydation über Oleinkomplexe verdient noch die Oxydation über π -Allylkomplexe Beachtung; manchmal (z. B. bei Isobutylen oder Allylhalogeniden) ist dies der bevorzugte Weg. Er führt in wasserfreiem Medium zu Allylverbindungen (z. B. Allylchlorid, Allylacetat), in wasserhaltigem zu ungesättigten Carbonylverbindungen (z. B. Acrolein und Homologen).

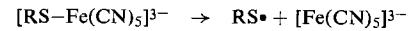
Die Carbonylierung von Olefinen in Gegenwart von Palladiumchlorid führt ebenfalls über Olefin- oder π -Allylkomplexe. Die Produkte sind wegen der geringen Nucleophilie des Kohlenmonoxids nicht so einheitlich wie bei der Olefin-Oxydation.

[1] Vgl. auch *J. Smidt et al., Angew. Chem. 71, 176 (1956); 74, 93 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 80 (1962).*

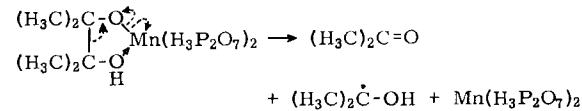
Oxydation organischer Verbindungen mit Übergangsmetallionen

W. A. Waters, Oxford (England)

Voraussetzung für viele Oxydationen mit Ionen der Übergangsmetalle ist die zwischenzeitliche Substitution eines Liganden des Übergangsmetallions durch das zu oxydierende Molekül, um den Elektronenübergang zu ermöglichen oder zu erleichtern. So wird die Oxydation von Thiolen zu Disulfiden mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ durch vorhergehende Substitution eines CN^- -Ions durch einen Sulfidrest, der ein Elektron unter Bildung eines Sulfidradikals an das $\text{Fe}(\text{III})$ abgibt, einem direkten Elektronenübergang durch die CN -Hülle vorgezogen.



Vielfach sind auch sterische Gegebenheiten Voraussetzung für eine Reaktion. Einwertige Alkohole werden von $\text{Mn}(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7)_3$ nicht angegriffen, Pinakol wird dagegen leicht zu Aceton oxydiert. Die Reaktion verläuft über ein Chelat.



(Die gestrichelten Pfeile kennzeichnen den Übergang eines Elektrons). Weitere Beispiele für Oxydationen mit Oxo-metallaten, bei denen eine intermediäre Bindung zwischen dem organischen Molekül und dem Metallation nachgewiesen ist, sind:

Die Oxydation von Benzaldehyd zu Benzoesäure und von Olefinen zu Glykolen mit Permanganat, die Oxydation von Alkoholen zu Aldehyden mit HCrO_4^- sowie die Oxydation von Cyclohexanol mit $[\text{V}(\text{OH})_3]^{2+}$. Bei diesen Reaktionen treten esterartige Zwischenstufen auf. Bei Einelektronenübergängen wie $\text{Mn}(\text{VII}) \rightarrow \text{Mn}(\text{VI})$ und $\text{Vanadin}(\text{V}) \rightarrow \text{Vanadin}(\text{IV})$ entstehen häufig intermediär Radikale.

Die aktive Form des $\text{Co}(\text{ClO}_4)_3$ ist das Kation $[(\text{HO})\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, welches primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole sowie Carbonsäuren und aromatische Kohlenwasserstoffe oxydiert. Es werden Produkte gebildet, wie sie auch bei anderen Radikalreaktionen, z. B. Kolbe-Synthese, Sandmeyer-Reaktion, entstehen.

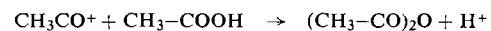
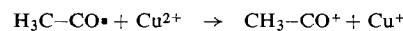
Oxydation organischer Verbindungen mit Sauerstoff in flüssiger Phase

T. H. Twigg, Epsom, Surrey (England)

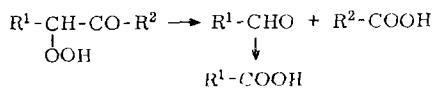
Nach einem Radikalkettenmechanismus werden als primäre Oxydationsprodukte meist Hydroperoxyde gebildet, welche verschiedenartig weiterreagieren können:



Technisch wichtig ist die Bildung von Cumolhydroperoxyd. Bei der Acetaldehyd-Oxydation entsteht als „Hydroperoxyd“ Peressigsäure, welche mit weiterem Acetaldehyd den Hydroxyperester bildet. Aus der Gleichgewichtsmischung der drei Verbindungen kann Peressigsäure erhalten werden. Unter der katalytischen Einwirkung von Schwermetallsalzen lagert sich der Hydroxyperester nichtradikalisch zu zwei Mol Essigsäure um. Mit größeren Mengen an Metallsalzen, besonders Kupfersalzen, wird Essigsäureanhydrid gebildet.

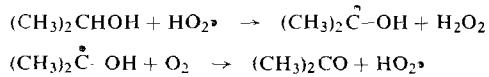


Ketone reagieren langsamer als Aldehyde und bilden nach dem allgemeinen Schema Hydroperoxyde, welche sich häufig zu Säuren und Aldehyden oder Ketonen umlagern. Ketone, insbesondere aber Aldehyde, werden weiter oxydiert.



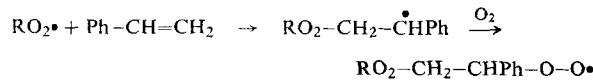
Äther geben Hydroperoxyde, die im Fall von Alkyl-benzyl-äthern unter dem katalytischen Einfluß von Fe^{2+} zu Estern zersetzt werden können.

Bei Alkoholen wird das C-Atom angegriffen, das die Hydroxygruppe trägt. Die Autoxydation von Isopropanol zu Aceton und Wasserstoffperoxyd hat technische Bedeutung.

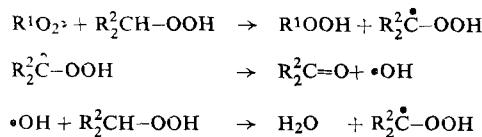


Bei der Autoxydation von Olefinen werden viele Produkte erhalten. Dies ist u. a. durch die Mesomerie der entstehenden Allylradikale bedingt. Gute Ausbeuten an Hydroperoxyden geben 1,4-Diolefine. Auch Epoxyde werden bei substituierten Olefinen oft als Hauptprodukt erhalten.

Unter bestimmten Bedingungen (z. B. niedriger O₂-Druck) können leicht polymerisierbare Olefine, z. B. Styrol, mit Sauerstoff copolymerisieren:



Bei der Paraffin-Oxydation sind wegen der Abwesenheit aktivierender Gruppen höhere Temperaturen erforderlich. H-Atome an tert. C-Atomen werden vor solchen an sekundären und primären angegriffen. Es entstehen wieder Hydroperoxyde als erste Zwischenprodukte; Hauptprodukte sind Ketone.



Säuren entstehen in um so größerer Menge, je weiter die Umsetzung fortgeschritten ist, nach einem für die Oxydation von Ketonen charakteristischen Schema. Die Oxydation von Butan zu Essigsäure ist ein wichtiges technisches Verfahren. Höhere Paraffine können auch Dihydroperoxyde, Ketohydroperoxyde und Diketone bilden. In Gegenwart von Borsäure und einer beschränkten Menge Sauerstoff wird das Hydroperoxyd als Perborat abgefangen und führt zur Bildung von Alkoholen.

Paraffin-Sauerstoff-Reaktionen bei 500 bis 650 °C

R. J. Sampson, Billingham (England)

Bei der Umsetzung von Äthan mit Sauerstoff in einem kleinen Reaktor bei 600 bis 630 °C und niedrigem Umsatz entstehen Äthylen (90 % des C-Umsatzes), H_2O , H_2O_2 , H_2 , CH_2O , CH_4 , CO , Acetaldehyd, Äthylenoxyd und weitere Produkte in geringer Menge. Zur Deutung der Ergebnisse wird ein Radikalkettenmechanismus angenommen, der einen quasi-stationären Zustand einschließt [2]. Die Hauptreaktion ist die Abspaltung eines H-Atoms vom Äthan durch ein OH-Radikal, welches aus H_2O_2 entstanden ist. Durch den Sauerstoff wird ein weiteres H-Atom von dem Äthylradikal unter Bildung von Äthylen abgespalten.

Die übrigen Produkte entstehen durch Abbruchreaktionen nach einer Kettenverzweigung, welche die Bildung der Radikale $\text{H}\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$, $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ usw. einschließt. Äthylenoxyd entsteht aus Äthylen.

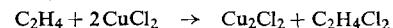
[2] R. J. Sampson, J. chem. Soc. (London) 1963, 5095.

Ähnlich wurden Propan, n- und i-Butan sowie n- und i-Pentan bei Umsätzen bis zu 30 % untersucht. Hauptprodukte waren Olefine und Methan. Pro 100 Mol Paraffin werden etwa 10 Mol oxydierte Produkte wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Methanol, kleinere Mengen Äthan, Aceton, Acrolein, Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Propionaldehyd und Spuren weiterer Produkte gebildet. Die Reaktionsfähigkeit nimmt mit steigender C-Zahl zu, hängt aber außerdem stark von der Struktur ab. Propan liefert bei niedrigen Umsätzen hauptsächlich Propylen. Mit steigendem Propanumsatz wird weniger Propylen, aber mehr Äthylen und Methan gebildet. n-Butan und n-Pentan geben in gleicher Weise steigende Ausbeuten an Äthylen, Propylen und Methan und fallende Ausbeuten an Butylen bzw. Pentalen. Bei den Iso-Verbindungen verschiebt sich die Produktzusammensetzung beträchtlich. Die um ein C-Atom kürzeren Olefine entstehen als Hauptprodukte vor den Olefinen gleicher C-Zahl, Methan, Äthylen, Wasserstoff usw.

Oxychlorierung

R. B. Richards, Runcorn, Cheshire (England)

Als Oxychlorierung bezeichnet man Reaktionen von Kohlenwasserstoffen mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff, welche zu chlorhaltigen Additions- oder Substitutionsprodukten führen. Sie wird heute hauptsächlich zur Herstellung von Dichloräthan aus Äthylen verwendet, welches durch pyrolytische Dehydrohalogenierung Vinylchlorid liefert. Als Katalysator dient ein modifizierter Deacon-Katalysator, der im wesentlichen aus Kupfer(II)-chlorid, aufgetragen auf Bimsstein, besteht. Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist:



Durch Sauerstoff in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 250 bis 300 °C wird das Kupfer(I)-chlorid in die zweiwertige Stufe übergeführt. Freies Chlor konnte nicht beobachtet werden, weshalb ein Deacon-Mechanismus, für welchen 400 bis 450 °C erforderlich sind, bei Äthylen ausgeschlossen wird. Ein solcher dürfte jedoch bei der Oxychlorierung von Paraffinen wie Äthan, welche höhere Temperaturen erfordern, vorliegen.

Oxydation organischer Verbindungen mit Schwefeldioxyd unter Druck

A. J. Shipman, Runcorn, Cheshire (England)

Alkylsubstituierte aromatische Verbindungen werden mit überschüssigem Schwefeldioxyd bei 250 bis 400 °C und mindestens 300 atm zu 80 bis 90 % zu aromatischen Carbonsäuren oxydiert. Toluol gibt z. B. Benzoesäure, Xylool liefert Phthalsäuren und Pseudocumol geht in Trimellitsäure über. Schwefeldioxyd wird dabei zu Schwefel reduziert. Mit geringeren Mengen SO₂ können Aldehyde erhalten werden.

Die Reaktionswärme für die Oxydation einer Methylgruppe beträgt etwa 50 kcal/Mol, die Aktivierungsenergie etwa 42 kcal/Mol. Die Reaktion wird durch Brom- und Jodverbindungen beschleunigt, durch Kupfer und Silber vollständig inhibiert. Lösungsmittel üben keinen Einfluß aus. Es wird ein Radikalkettenmechanismus, ähnlich dem bei der Kohlenwasserstoff-Oxydation mit Sauerstoff, angenommen.

Unsubstituierte aromatische, auch mehrkernige Kohlenwasserstoffe sowie Pyridin und Picolin, setzen sich unter den üblichen Bedingungen nicht mit SO_2 um. Benzol reagiert erst über 450°C zu Biphenyl, Diphenylsulfid usw. Alicyclische Verbindungen werden zu aromatischen Verbindungen dehydriert. Nichtoxydierende Reaktionen finden mit anderen Verbindungen statt. Olefine copolymerisieren mit einem Radikalbildner unter Bildung von Polysulfonen und cyclischen Sulfonen. Olefinoxyde geben cyclische Sulfite, und aliphatische Alkohole bilden Äther.