

**386. Richard Willstätter und Eugen Sonnenfeld:
Über Oxydation durch Sauerstoffgas bei Gegenwart von
metallischem Osmium. I.**

[Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 13. August 1913.)

In der Hydrierung ungesättigter Verbindungen mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmetallen hat die organische Chemie ein Hilfsmittel für die Lösung von Strukturfragen und von präparativen Aufgaben. Dieser Methode stellen wir für die Oxydation von Olefinen ein ähnliches, aber bisher viel weniger gutes Verfahren an die Seite, nämlich die Behandlung mit gasförmigem Sauerstoff und Osmium. Nach den ersten Beobachtungen darf sich dieses Verfahren noch nicht vergleichen mit der schönen Ozonid-Methode von C. Harries, deren Anwendungsgebiet sehr groß und deren Ergebnisse sehr einfach sind.

Wir behandeln die ungesättigten Verbindungen unverdünnt oder in Mischung mit Aceton im Schüttelkolben mit Sauerstoff bei Gegenwart von fein verteilem Osmium, von dem im allgemeinen eine sehr kleine Menge für die Beschleunigung der Autoxydation ausreicht und das für eine Reihe aufeinanderfolgender Versuche gebraucht werden kann. In Eisessig tritt die Oxydation nicht ein, auch Benzol, obwohl selbst nicht angegriffen, ist kein geeignetes Lösungsmittel. Die Absorption erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur mit bedeutender Geschwindigkeit, noch viel rascher bei gelinder Wärme; bei Zimmertemperatur nahmen beispielsweise 5 g Tetrahydro-benzol, verdünnt mit ebensoviel Aceton, bei Gegenwart von 0.3 g Osmium in 4 $\frac{1}{2}$ Stunden 1070 ccm Sauerstoff auf.

Der Katalysator ließ sich nicht ersetzen durch andere Platinmetalle, nämlich Platin selbst, Palladium und Rhodium; einigermaßen wirksam, aber in viel geringerem Maße als Osmium, finden wir Tellur. Die Überlegenheit des Osmiums steht im Einklang mit den sorgfältigen Beobachtungen von F. C. Phillips¹⁾, der für die Oxydation gasförmiger Kohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur die Metalle in der abnehmenden Reihenfolge als Überträger wirksam fand: Os, Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Au; Phillips bemerkte: »Osmium is decidedly the most powerful, causing oxidation of ethylene even below 150°.«

In letzter Zeit ist auch eine Form des Osmiums, nämlich Osmiumtetroxyd, als Überträger bei Oxydationen durch Kaliumchlorat

¹⁾ Transact. Am. Phil. Soc. (Philadelphia), New Series, XVII, 149 [1893].

mit großem Erfolge von K. A. Hofmann¹⁾ angewandt worden; seine wichtige Methode besteht in der Aktivierung von Kaliumchloratlösungen durch spurenweisen Zusatz von Osmiumtetroxyd. Dabei wird auch bemerkt, daß Osmiumtetroxyd den atmosphärischen Sauerstoff merklich, aber langsam, zu übertragen vermöge, so daß sich die Lösungen von Leukomalachitgrün und *p*-Leukanilin in einigen Stunden färben. Eine Wirkung von Sauerstoff bei Anwesenheit von Osmiumtetroxyd auf Olefine hat Hofmann nicht erwähnt.

Als Beispiele für die Oxydation mit Sauerstoffgas unter der Wirkung von metallischem Osmium hat uns eine Anzahl von Olefinen gedient: Tetrahydro-benzol, Menthen, Limonen, Ölsäure und ihr Ester, die sämtlich Sauerstoff rasch absorbieren; Aldehyde, wie Benzaldehyd, erfuhren hingegen keine Beschleunigung ihrer Autoxydation. Die Reaktion verläuft bei den ungesättigten Verbindungen ähnlich wie die langsame Autoxydation nach den Untersuchungen von C. Engler²⁾ und seinen Mitarbeitern und zwar etwa so wie die Autoxydation von Terpentinöl bei höherer Temperatur (160°). Von den als Zwischenprodukten anzunehmenden Moloxyden erhalten wir am Ende der Oxydation oder auch während derselben keine nachweisbaren Mengen; das Reaktionsprodukt ist nämlich ohne Wirkung auf Zinnchlorür, Jodkalium- und Indigolösung. Das Osmium beschleunigt also wahrscheinlich auch den Zerfall der primären Oxyde. Dieser erfolgt nicht nach einer Richtung, sondern führt in einigen untersuchten Fällen zu Gemischen sekundärer Oxydationsprodukte und weiterer Umwandlungsprodukte derselben. Dieser komplizierte Verlauf der Oxydation hat den Nachteil zur Folge, daß im allgemeinen nicht molekulare Volumina von Sauerstoff absorbiert werden, und daß die Oxydation durch die gebildeten Produkte, namentlich diejenigen saurer Natur, gestört und vor dem Ende lahmgelegt werden kann.

Aus Cyclohexen entstanden als Hauptprodukte Cyclohexenol und Cyclopenten-aldehyd, daneben viel Adipinsäure und wenig Oxy-cyclohexanon (Adipoin). Von diesen Verbindungen läßt die erste keinen einfachen Zusammenhang mit den übrigen erkennen. Sie ist isomer mit dem von v. Baeyer³⁾ aus dem Monojodhydrin des Chinins erhaltenen Δ^2 -Cyclohexenol und identisch mit dem Cyclohexenol

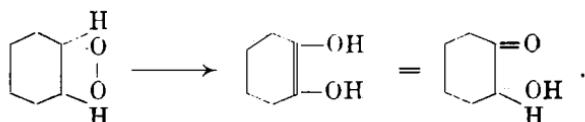
¹⁾ B. 45, 3329 [1912]; K. A. Hofmann, O. Ehrhart u. O. Schneider, B. 46, 1657 [1913]. Es sei erlaubt, zu erwähnen, daß wir schon vor der ersten Veröffentlichung von Hofmann das hier mitgeteilte Verfahren gefunden hatten.

²⁾ C. Engler und J. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation.

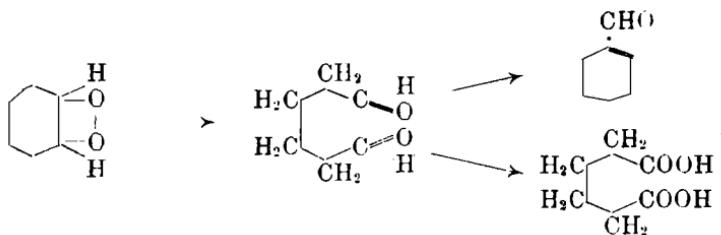
³⁾ A. 278, 97 [1893].

von L. Brunel¹⁾). Aus Tetrahydrobenzol erhielt Brunel mit Quecksilberoxyd, Jod und Methylalkohol einen Jod-cyclohexanoläther und hieraus durch Abspaltung von Jodwasserstoff mit Kalilauge und Hydrolyse des Äthers den ungesättigten Alkohol, der nur die Δ^2 -Verbindung sein kann²⁾.

Die anderen Oxydationsprodukte stehen in leicht erkennbarer Beziehung zum Primäroxyd des Cyclohexens. Dieses wird zum Tetrahydro brenzcatechin oder Oxy-ketocyclohexan, als welches das Adipoin von L. Bouveault und F. Chereau³⁾ aufgefaßt wird, isomerisiert (eine Reaktion, die man mit der Umlagerung des farblosen *o*-Chinons in das rote vergleichen kann):



Eine zweite Umlagerung führt vom Moloxyd unter Ringsprengung zum isomeren Adipinaldehyd, der sich einerseits leicht zum Cyclopenten-aldehyd kondensiert, was A. v. Baeyer und H. v. Liebig⁴⁾ beobachtet haben, und auch zu Adipinsäure oxydiert wird⁵⁾:



Oxydation von Tetrahydro-benzol.

Zur Darstellung von wirksamem Osmium erhitzen wir im Porzellanschiff in einem kurzen Verbrennungsrohr Osmiumammonchlorid unter Überleiten von Wasserstoff mit bewegtem Brenner zu mäßiger

¹⁾ A. ch. [8] 6, 200, 275 [1905].

²⁾ Die von Brunel auch für möglich erachtete Δ^1 -Formel:

bedeutet nur eine Form des Cyclohexanons und kommt nicht in Betracht.

³⁾ C. r. 142, 1086 [1906].

⁴⁾ B. 81, 2106 [1898]; A. Wohl und H. Schweitzer, B. 39, 896 [1906]; C. Harries und H. von Splawa-Neymann, B. 41, 3557 [1908].

⁵⁾ Wenn diese nicht eher aus dem Tetrahydro-brenzcatechin hervorgeht.

Rotglut, so daß die Salmiakdämpfe entweichen, das Metall aber nicht zusammenbackt. Nach dem Erkalten wird der Wasserstoff durch Koblensäure verdrängt. So dargestellt, bildet das Osmium ein nicht nach Tetroxyd riechendes Pulver von blaugrauer Farbe, die bei der Verwendung dunkler wird; die Wirksamkeit des Präparates nimmt beim Aufbewahren ab. Osmiumchlorür gibt beim Erhitzen im Wasserstoffstrom unter starkem Aufblähen gleichfalls wirksames Metall; weniger gut, aber nicht unbrauchbar fanden wir die Darstellung des Katalysators aus Osmiumtetroxyd mit Zink und Säure.

Die Oxydation führen wir genau so aus wie Willstätter und Waser und Hatt¹⁾ die Hydrierung mit Platin und Wasserstoff, also in Schüttelkolben mit ausgezogenem und rechtwinklig gebogenem

Halse, der durch ein T-Stück mit einem Meßzyylinder-Gasometer verbunden ist. Mehrere solche Kolben bewegen wir lebhaft mittels eines unmittelbar auf den Elektromotor oder die Rabesche Turbine (an Stelle des Schnurrades) aufgesetzten Exzenter, einer Metallscheibe mit einer Anzahl von Messingstangen (Fig. 1). Für Versuche in der Wärme

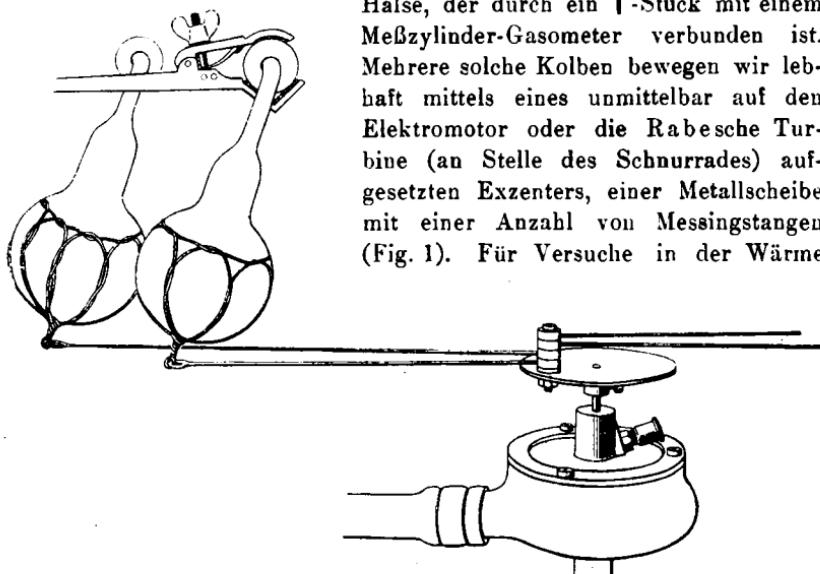


Fig. 1.

wenden wir Schüttelkörbchen mit eingezogenem Boden an und setzen in diesen Glühlämpchen (sogenannte Mignon-Lämpchen) ein, durch deren Kerzenstärke und Voltzahl sich die Temperatur regulieren läßt (Fig. 2).

10 g Cyclohexen wurden mit der gleichen Menge Aceton verdünnt und bei Gegenwart von 0.5 g Osmium oxydiert; die Flüssigkeit färbte sich durch Aufnahme von etwas Metall rotbraun. Die Oxydation kam nach 22 Stunden mit einer Absorption von 2550 ccm Sauer-

¹⁾ B. 45, 1472 [1912]; 48, 1176 [1910]; 44, 3423 [1911].

stoff (18° , 750 mm), d. i. 86% der molaren Menge, zum Stillstand. Bei mehreren ähnlichen Versuchen war das verbrauchte Sauerstoff-

volumen geringer, z. B. nur 40—50% der theoretischen Menge. Fügt man zu dem Reaktionsgemisch mehr Tetrahydrobenzol, so wird weiter Sauerstoff absorbiert, auch wenn die Oxydation der ersten Menge lang vor dem Ende eine Hemmung erlitten hatte. Dekantiert man die Flüssigkeit vom Osmium und gibt man neues Olefin in den Schüttelkolben, so wirkt die Kontaktsubstanz ungeschwächt weiter.

Die Ausbeute von mehreren Oxydationsversuchen haben wir gemeinsam verarbeitet durch Abdampfen des Acetons unter verminderterem Druck und durch fraktionierte Destillation im Vakuum oder Hochvakuum. Nach unverändertem Cyclohexen, von dem immer ein mehr oder weniger großer Anteil zurückgewonnen

wurde, ging die Hauptmenge bei 60 — 80° unter ca. 0.2 mm Druck über, dann kamen einige krystallinisch erstarrende Tropfen von Oxy-cyclohexanon; im Kolben blieb Adipinsäure zurück, rein nach dem Anröhren mit Chloroform. Sie ist durch Schmelzpunkt und Analyse und mittels des Silbersalzes identifiziert worden.

Die Hauptfraktion war eine neutrale Flüssigkeit, die beim Stehen allmählich sauer wurde; sie enthielt noch etwas Oxy-cyclohexanon. Bei wiederholter Destillation ging sie unter 18 mm Druck bei etwa 62° über, unter gewöhnlichem Druck bei 167° . Sie enthielt z. B. 73.35% Kohlenstoff und 9.32% Wasserstoff und bestand im wesentlichen in einem Gemisch von Cyclohexenol und Cyclopenten-aldehyd, die mit physikalischen Mitteln nicht zu trennen waren. Mit Hilfe von Semicarbazid lassen sie sich wegen der großen Löslichkeit des Aldehyd-semicarbazons im ungesättigten Alkohol gleichfalls nicht scheiden; hingegen führt die Abscheidung des Cyclohexenols durch Naphthylcyanat in der Form seines schwer löslichen Urethans zum Ziel.

Wir erhitzten das Gemisch (z. B. 8.4 g) mit Naphthylcyanat (14.5 g) ganz kurz über der Flamme bis zum Sieden und verdünnten nach dem Erkalten den Krystallbrei mit Äther. Die vom rohen Urethan (8 g) abfiltrierte ätherische Lösung befreiten wir durch Schütteln mit Wasser vom Cyanat. Nach dem Abfiltrieren des entstandenen Harnstoffs wurde der mit Cyanat nicht reagierende Anteil destilliert, zweckmäßig im Vakuum; er bestand in Cyclo-

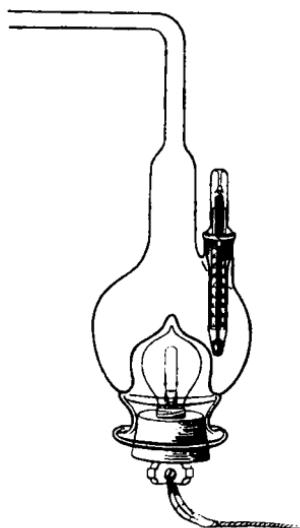


Fig. 2.

pentenaldehyd. Die Analyse des im Hochvakuum destillierten Oxydationsproduktes hat gezeigt, daß das Cyclopenten-Derivat nicht erst im Gange der Aufarbeitung aus Adipinaldehyd entsteht, sondern schon während der Oxydation.

1²-Cyclohexenol.

Das umkristallisierte Naphthyl-urethan wurde durch vierstündiges Erhitzen mit methyl-alkoholischer Kalilauge auf 120° gespalten. Nach der Trennung vom Naphthylamin destillierte das Cyclohexenol unzersetzt zwischen 163—168° als farbloses Öl, dessen Geruch an Hexahydro-phenol erinnert; die von Brunel beobachtete Umwandlung in Kondensationsprodukte beim Destillieren zeigte unser Präparat nicht. $D_4^{15} = 0.9923$.

0.2407 g Sbst.: 0.6466 g CO₂, 0.2233 g H₂O.

C₆H₁₀O. Ber. C 73.41, H 10.27.

Gef. » 73.26, » 10.31.

Der Alkohol entfärbt Brom und Permanganat. Er bildet mit Phenylcyanat ein in heißem Alkohol leicht lösliches Urethan, das in Prismen vom Schmp. 107° kristallisiert. Brunel gibt für das Urethan seines Cyclohexenols den Schmp. 108°, von Baeyer für das Derivat des Isomeren 79° an.

Das Naphthyl-urethan wurde aus Alkohol und aus Essigester umkristallisiert. Es ist in beiden in der Wärme mäßig leicht, in der Kälte sehr schwer löslich und kristallisiert in Nadeln vom Schmp. 156°.

0.12875 g Sbst.: 0.3604 g CO₂, 0.0748 g H₂O.

C₁₇H₁₇O₂N. Ber. C 76.36, H 6.40.

Gef. » 76.37, » 6.45.

2-Oxy-1-cyclohexanon.

Das Oxyketon ließ sich durch Anreiben mit Äther, worin es sehr schwer löslich ist, isolieren und aus heißem Alkohol umkristallisieren. Darin ist es ziemlich leicht löslich, auch in siedendem Wasser löst es sich mäßig, in kaltem nur sehr wenig. Es kristallisiert in Nadeln, die oft kreuzweise angeordnet sind und schmilzt übereinstimmend mit der Angabe von Bouveault und Chereau bei 113° (A. Kötz und Th. Grethe¹⁾ geben 92° an); nach dem Wiedererstarren beobachteten wir den Schmelzpunkt bei 90°.

0.1219 g Sbst.: 0.2826 g CO₂, 0.0964 g H₂O.

C₆H₁₀O₂. Ber. C 63.20, H 8.76.

Gef. » 63.20, » 8.78.

Da sich unser Präparat gegen Semicarbazid abweichend von der Beschreibung in der Literatur verhielt, haben wir nach Bouveault

¹⁾ J. pr. [2] 80, 488 [1909].

und Chereau das Adipoin dargestellt; unsere Substanz ist damit identisch. Das Oxyketon schied bei längerem Stehen mit essigsaurem Semicarbazid kein schwer lösliches Semicarbazon aus; die allmählich auskrystallisierende Verbindung vom Schmp. 165° (nach Bouveault und Chereau soll das Semicarbazon des Oxyketons bei 165° schmelzen) war nach Eigenschaften und Analyse das Acetyl-semicarbazid von O. Widman und A. Cleve.

p-Nitro-phenylhydrazone. Hingegen bildete das Oxyketon beider Darstellungen mit Nitrophenylhydrazin ein schwer lösliches Hydrazone, das auch in kaltem Alkohol wenig, in siedendem mäßig löslich ist und daraus in orangefarbenen sechseckigen Blättchen krystallisiert. Schmp. 146° (unter Zersetzung).

0.0810 g Sbst.: 12.9 ccm N (21.5°, 715 mm).

C₁₂H₁₅O₃N₃. Ber. N 16.87. Gef. N 16.93.

1-Cyclopenten-aldehyd.

Der mit Naphthylcyanat nicht reagierende Anteil war eine leichtbewegliche, bittermandelöl-artig und stechend riechende Flüssigkeit, die ammoniakalische Silberlösung reduziert und beim Aufbewahren dickflüssiger wird und saure Reaktion annimmt. Ihr Siedepunkt, etwa 168°, fällt mit dem von Cyclohexenol zusammen.

0.1850 g Sbst.: 0.5099 g CO₂, 0.1426 g H₂O.

C₆H₈O. Ber. C 74.95, H 8.39.

Gef. » 75.17, » 8.56.

Die Verbindung war leicht als Cyclopenten-aldehyd zu erkennen. Sie lieferte durch Oxydation mit Kaliumpermanganat Glutarsäure und sie gab das in glänzenden sechseckigen Blättchen krystallisierende, sehr schwer lösliche Semicarbazon¹⁾ vom Schmp. 208—210°.

¹⁾ A. v. Baeyer und H. v. Liebig, B. 31, 2108 [1898].