

40. Julius v. Braun und Werner Keller: Autoxydation von Aldehyden in Gegenwart von Mangandioxydhydrat.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 6. Januar 1933.)

Aldehyde lassen sich bekanntlich mit Hilfe von Silberoxyd glatt zu den zugehörigen Säuren oxydieren, aber die Methode bietet sehr große Unbequemlichkeiten, wenn sie für präparative Zwecke auf größere Mengen Material angewendet werden muß. Das kam uns deutlich zu Bewußtsein bei dem in letzter Zeit im hiesigen Institut durchgeführten Abbau von Naphthensäure-Gemischen¹⁾, der über ein Olefin-Gemisch $R \cdot CH:CH_2$ und $R' \langle \rangle C:CH_2$ zu einem Gemisch von weiter oxydierbaren Aldehyden $R \cdot CHO$ und von gegen Oxydation widerstandsfähigen Ketonen $R' \langle \rangle C:O$ führt. Wir haben uns daher bei der Untersuchung der Naphthensäuren vorwiegend der vielfach empfohlenen Oxydation mit Perhydrol in Gegenwart von Soda bedient, im ganzen aber wenig befriedigende Erfahrungen gesammelt; nur in den seltensten Fällen konnten die den Aldehyden entsprechenden Säuren in wirklich reiner Form gewonnen werden. Die Ursache dieser Erscheinung liegt klar zutage: mit H_2O_2 bilden Aldehyde primär stabile Anlagerungsverbindungen $R \cdot CH(OH) \cdot O \cdot O \cdot H$ bzw. $R \cdot CH(OH) \cdot O \cdot O \cdot CH(OH) \cdot R$, die dann

unter Wasser-Abspaltung bzw. Dissoziation in Peroxyde $R \cdot CH \begin{array}{c} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{array}$ und

weiterhin in Säuren übergehen²⁾, und bei der Langsamkeit der Umformungen hat noch unverbrauchtes Perhydrol Gelegenheit, einen gegen weitere Oxydation nicht ganz widerstandsfähigen Rest R mit anzugreifen.

Wir sind daher neuerdings zum Studium der Frage übergegangen, wie weit die Oxydation der Aldehyde mit molekularem Sauerstoff für unsere präparativen Zwecke verwertet werden kann. Daß Aldehyde gegen O_2 fast ausnahmslos empfindlich sind, ist ja bekannt, und auch die Aldehyde der Naphthen-Reihe bilden keine Ausnahme. Aber die Geschwindigkeit, mit der sie in Säuren übergehen, ist, wie wir uns überzeugten, zu gering, und auch die Katalyse durch Fe^{II} -Verbindungen erhöht sie nur wenig. Wir sahen uns daher genötigt, nach Stoffen zu suchen, die die Autoxydations-Geschwindigkeit von Aldehyden erhöhen, und fanden sehr bald, daß — wie dies bis zum gewissen Grade zu erwarten war — die Manganverbindungen das gewünschte Ergebnis liefern. Daß Manganosalze, insbesondere Salze organischer Säuren, wie Ölsäure, die Rolle von Sauerstoff-Überträgern spielen können, weiß man aus Beobachtungen über biochemische Oxydationen ebenso wie über die in letzter Zeit eifrig studierte Frage der Oxydation von Paraffin-Kohlenwasserstoffen. Im Bereiche der Aldehyde hat sich nun als besonders wirksam das Mangandioxyd erwiesen, das entweder als solches in fein verteilter Form, oder noch besser als Kaliumpermanganat der zu oxydierenden Substanz zugesetzt werden kann: in wenigen Augenblicken wird daraus MnO_2 , das dann die weitere Sauerstoff-Übertragung übernimmt, ohne auch nach langer Zeit in seiner Wirkung zu erlahmen. Was die erforderliche Menge betrifft, so stellten wir fest, daß man von $\frac{1}{1000}$ Mol. MnO_2

¹⁾ vergl. A. 490, 100 [1931].

²⁾ vergl. A. Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide (1931, Verlag von A. Steinkopff).

(auf 1 Mol. Aldehyd) bis auf $\frac{1}{4000}$ Mol. heruntergehen kann, ohne daß die Wirkung sichtlich abnimmt; bei $\frac{1}{12000}$ Mol. wird sie deutlich geringer, bei $\frac{1}{40000}$ Mol. scheint sie ganz zu erlahmen. Der Reaktions-Mechanismus scheint ein ähnlicher wie bei der Katalyse durch Fe^{II} -Salze zu sein: während früher die allgemeine Annahme dahin ging, daß durch das Eisen der Sauerstoff aktiviert wird und mit erhöhtem Potential den Aldehyd angreift, scheinen die neuesten Versuche von Wieland und Richter³⁾ für eine Aktivierung der $>\text{C}:\text{O}$ -Bindung durch Anlagerung von Fe^{II} -Salz zu sprechen. Auch beim MnO_2 dürfte die Sache so liegen, daß es sich in lockerer Weise an die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung in der Aldehydgruppe anlagert und sie dem Zugriff des molekularen Sauerstoffs zugänglicher macht. Die erste, nach dieser Richtung weisende Tatsache war die Feststellung, daß Aldehyde, die leicht einer Selbstkondensation unterliegen (Önanthol, *n*-Decylaldehyd, nicht aber Isobutyraldehyd) nach längerer Aufbewahrung dem MnO_2 gegenüber indifferent werden. Daß dafür die bei der Selbstkondensation gebildeten ungesättigten Aldehyd-Moleküle verantwortlich sind, ließ sich dadurch zeigen, daß ungesättigte Aldehyde, wie Zimtaldehyd und Citronellal, durch MnO_2 überhaupt nicht katalysiert werden, und daß es tatsächlich die $\text{C}:\text{C}$ -Doppelbindung ist, die die Katalyse hemmt, konnte durch Zusatz von Olefin-Verbindungen verschiedenster Art zu in der Oxydation begriffenen Aldehyd- MnO_2 -Gemischen bewiesen werden: die Oxydation wird dann momentan stark verlangsamt, bzw. ganz unterbunden. Die $\text{C}:\text{C}$ -Gruppe wird also augenscheinlich vom MnO_2 vor der $\text{C}:\text{O}$ -Gruppe stark bevorzugt.

Aus dem Gebiete des Erdöls, das den Ausgangspunkt für unsere Versuche gebildet hat, führen wir im folgenden nur ein Beispiel flüchtig an. In einer demnächst erscheinenden, ausführlichen Annalen-Arbeit wird an zahlreichen Beispielen der präparative Wert der O_2 - MnO_2 -Oxydation für die Überführung von Aldehyden in Säuren gezeigt werden, und es ist ferner beabsichtigt, das bisherige Versuchsmaterial noch quantitativer auszubauen.

Beschreibung der Versuche.

Unsere Beobachtungen, die sich auf eine Reihe gesättigter und ungesättigter Monoaldehyde und auf einen Dialdehyd beziehen, wurden alle so ausgeführt, daß wir die Aldehyd-Verbindung in einer Paalschen Schüttel-Ente zunächst mit Sauerstoff allein, dann unter Zusatz des Katalysators, und schließlich des Hemmungsmittels schüttelten und die Sauerstoff-Abnahme in gleichen Zeiträumen kontrollierten. Temperatur und Geschwindigkeit des Schüttelns blieben bei einer und derselben Versuchsreihe selbstverständlich die gleichen. In einigen Fällen wurden die als Produkt der Oxydation entstehenden Säuren isoliert und in bezug auf Reinheit mit den bei der Perhydrol-Soda-Oxydation erhältlichen Carboxylverbindungen verglichen.

Önanthol, $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CHO}$.

Frisch im Vakuum im Wasserstoffstrom destillierter, analysenreiner Önanthaldehyd nahm beim Schütteln mit Sauerstoff in Gegenwart der 5-fachen Menge Wasser so gut wie keinen O_2 auf. Auf Zusatz einer Spur von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Mangandioxydhydrat beginnt die

³⁾ A. 386, 226 [1931].

Sauerstoff-Aufnahme sofort, verläuft aber mit einer zeitlich etwas schwankenden Geschwindigkeit, die auch bei verschiedenen Proben von MnO_2 etwas verschieden ausfiel: sie betrug bei 23° etwa 10—20 ccm pro Minute und verlangsamte sich stark — ebenso wie bei allen nachfolgend beschriebenen Versuchen — erst nachdem 85—90% der berechneten Menge Sauerstoff verbraucht waren. Besser reproduzierbare Verhältnisse erhielten wir, als wir, statt MnO_2 mit seiner je nach den Fällungs-Bedingungen etwas verschiedenen Oberfläche zuzusetzen, verd. KMnO_4 -Lösung zufügten. Wir beobachteten dabei, daß die O_2 -Absorption bei 22° 7.7—8 ccm pro Minute betrug, wenn die KMnO_4 -Menge $\frac{1}{4000}$ Mol. war⁴⁾, sie stieg auf 16—17 ccm, wenn die Flüssigkeit durch Zusatz von reinem, über KMnO_4 destilliertem Aceton homogenisiert wurde, sie sank auf 8 ccm, als die KMnO_4 -Menge auf $\frac{1}{12000}$ Mol. und auf 2 ccm, als sie auf $\frac{1}{40000}$ Mol. reduziert wurde.

Önanthol, das 8 Tage gestanden hatte und in kleiner Menge durch Selbstkondensation gebildete, höher siedende Bestandteile enthielt, erwies sich durch Sauerstoff auch in Gegenwart von $\frac{1}{1000}$ Mol. MnO_2 als nicht angreifbar. Auf Zusatz von 0.1 g *n*-Decylen zu 3 g Önanthol, die bei 24° mit 14.5 ccm O_2 pro Minute oxydiert wurden, fiel die O_2 -Aufnahme momentan auf 4.1 ccm, bei Zusatz von noch 0.1 g auf 1.7 ccm, der Zusatz von 0.2 g Allylalkohol bzw. 0.3 g Mesityloxyd bewirkte das gleiche Herabsinken auf 1.7 ccm, und der gleiche Effekt (1.8 ccm) ergab sich bei Zusatz von 0.3 g Ölsäure oder 0.3 g Zimtsäure. Permanganat-beständiges Cyclohexan und Hexahydro-toluol verlangsamten dagegen die Oxydation nicht merklich.

Die bei einem der Oxydationsversuche in der üblichen Weise isolierte Önanthsäure siedete der ganzen Menge nach bei 121 — 122° unter 16 mm und erwies sich stets analysenrein (z. B. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 64.56, H 10.85. Gef. C 64.20, H 10.73). Im Gegensatz hierzu resultierte bei der alkalischen Perhydrol-Oxydation bei 5 von uns ausgeführten Versuchen nur einmal eine leidlich reine Säure; bei vier Versuchen fielen die C-Werte um 1—2% zu niedrig aus.

n-Decylaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CHO}$,

welcher mit einer dem Önanthol ähnlichen Geschwindigkeit von $\text{O}_2 + \frac{1}{4000}$ Mol. KMnO_4 angegriffen und in der Oxydation durch eine kleine Menge Hexylen sofort gehemmt wurde, lieferte die vollkommen einheitlich bei $148^\circ/12$ mm siedende, restlos beim Erkalten krystallisierende, analysenreine *n*-Decylsäure vom Schmp. 28° (statt 30°). Das saure Produkt der Perhydrol-Oxydation hingegen siedete in weiten Grenzen (145 — $160^\circ/12$ mm), erstarrte erst in Eis, verflüssigte sich bei Raum-Temperatur und zeigte einen Mindergehalt von 2.1% C und 0.8% H.

Ganz ähnlich waren die Ergebnisse bei dem Aldehyd-Keton-Gemisch $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, das wir — als Ozon-Oxydationsprodukt des Olefins, C_9H_{16} (= $\text{C}_8\text{H}_{14} : \text{CH}_2$) — beim Abbau des rumänischen Naphthensäure-Gemisches $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ früher (l. c.) schon erhalten hatten. Weder damals, noch bei später angestellten Versuchen war es uns möglich, mit Perhydrol und Soda, bzw. Bicarbonat neben dem Keton-Gemisch $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ ein richtig zusammengesetztes Gemisch der zu erwartenden isomeren Säuren $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ zu erhalten. Mit der Autoxydations-Methode gelang uns dies leicht: das saure Oxydationsprodukt (Sdp.₁₃ 120 — 145°) ergab bei der Analyse:

0.1065 g Sbst.: 0.2638 g CO_2 , 0.0965 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 67.56, H 9.92. Gef. C 67.55, H 10.14.

⁴⁾ Das KMnO_4 wird fast momentan zu MnO_2 .

Während Isovaleraldehyd, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$, sich im ganzen dem Önanthol anschließt (etwa dieselbe Geschwindigkeit der Oxydation, dieselbe Bildung analysenreiner Isovaleriansäure im Gegensatz zur Entstehung einer unreinen, in weiten Grenzen siedenden Säure beim Perhydrol-Versuch), zeigt sich ein etwas anderes Verhalten gegenüber O_2 beim

Isobutyraldehyd, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHO}$.

Die Verbindung wird schon in Abwesenheit des Mn-Katalysators verhältnismäßig leicht autoxydiert, und zwar betrug die Geschwindigkeit bei der von uns benutzten, 2-mal im Vakuum destillierten Probe etwas über 8 ccm O_2 -Aufnahme in der Minute bei 25° (ohne Homogenisierung mit Aceton); sie stieg momentan auf fast 17 ccm auf Zusatz von $\frac{1}{4000}$ Mol. KMnO_4 und sank von dieser Höhe wieder herab, als eine Reihe ungesättigter Stoffe zugesetzt wurde: das Herabsinken ging aber in charakteristischer und nach dem Voranstehenden verständlichen Weise nicht wie beim Önanthol bis auf praktisch 0 ccm, sondern im Durchschnitt auf 6—7 ccm. Allmählich nahm die Geschwindigkeit wieder zu. 10 Tage aufbewahrter Isobutyraldehyd zeigte — im Gegensatz zum Önanthol — das gleiche Verhalten wie frisch destillierter.

Benzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHO}$,

ist in letzter Zeit besonders sorgfältig von Berl und Winnacker⁵⁾ auf sein Autoxydations-Vermögen untersucht worden. Das von uns benutzte, absichtlich mit nicht übermäßiger Sorgfalt gereinigte (nur 1-mal im Vakuum in einem nur aus Glas bestehenden Apparat destillierte Präparat von Merck) war so beschaffen, daß es in der 8-fachen Menge Wasser — nach einer ganz kurzen Inkubationsperiode — in der Regel ca. 2.5 ccm O_2 pro Minute bei 20° aufnahm⁶⁾. Die durch FeCl_2 bewirkte O_2 -Aufnahme betrug pro Minute: 3 ccm bei $\frac{1}{1000}$ Mol. FeCl_2 , 5.7 ccm bei $\frac{6}{1000}$ Mol. und 3 ccm bei $\frac{7}{1000}$ Mol. Es zeigt sich also auch hier das von Berl und Winnacker für $\frac{6}{1000}$ Mol. FeCl_2 beobachtete Optimum, wenn auch im übrigen unsere Geschwindigkeits-Zunahme eine etwas andere war, was durch die Verschiedenheit der Präparate erklärt wird.

Mehr als durch FeCl_2 wird die Autoxydation durch KMnO_4 gesteigert, denn ein Zusatz von $\frac{1}{4000}$ Mol. bewirkt eine Aufnahme von im Durchschnitt 12.5 ccm O_2 ⁷⁾ pro Minute. Eine Spur irgendeines Olefins läßt diese Menge auf $\frac{1}{4}$, eine weitere kleine Zugabe auf $\frac{1}{10}$ sinken. Auch FeCl_2 bewirkt ein Herabsinken der durch KMnO_4 katalysierten O_2 -Aufnahme; es gelang uns aber noch nicht, einigermaßen reproduzierbare Verhältnisse zu schaffen.

Sebacindialdehyd, $\text{CHO}\cdot[\text{CH}_2]_8\cdot\text{CHO}$.

Das Dioxim des Sebacindialdehyds ist schon früher von dem einen von uns und W. Sobiecki⁸⁾ aus 1,10-Dinitro-decan durch Reduktion erhalten worden; wegen der geringen Ausbeute, mit der die Reduktion verläuft, und der Schwierigkeit, die beiden Oximgruppen glatt ohne nachträgliche Veränderung des Dialdehyds zu verseifen, ist der Weg zu dessen Darstellung nicht sehr geeignet. Besser kommt man zum Ziel, wenn man das kürzlich

⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) **148**, 261 [1930].

⁶⁾ Bei einem Versuch 4 ccm.

⁷⁾ Bei einem Versuch sogar 20 ccm.

⁸⁾ B. **44**, 2534 [1911].

von J. v. Braun und E. Anton⁹⁾ beschriebene, aus der Dodekamethylen-dicarbonsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot [\text{CH}_2]_{12} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ unschwer zugängliche Dodekadien-(1.11) $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ zum Ausgangspunkt nimmt. Man ozonisiert in 10-proz. Eisessig-Lösung, behandelt das Ozonisat mit Zinkstaub und isoliert die Reaktionsprodukte in der üblichen Weise. Beim Fraktionieren geht nach einem kaum nennenswerten Vorlauf unter 12 mm um 140° mit 75 % Ausbeute der Dialdehyd über; dann steigt die Temperatur, und bis 180° folgt ein beim Erkalten krystallisierender Nachlauf, der unscharf bei 40–60° schmilzt, in Soda löslich ist, fuchsin-schweflige Säure rot färbt und der Analyse nach die fast reine Aldehydsäure $\text{CHO} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ darstellt. Sie wurde rein in Form des sich schnell bildenden, gut krystallisierten Semicarbazons gefaßt, das nach dem Umlösen aus Alkohol bei 155° schmolz.

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 54.28, H 8.51. Gef. C 54.35, H 8.76.

Der Sebacidialdehyd, der höchste der bis jetzt erhaltenen Dialdehyde der Fettreihe, siedet beim nochmaligem Fraktionieren unter 11 mm bei 136–138°, als farblose Flüssigkeit, die in Eis restlos zu einer harten, bei 16–18° schmelzenden Krystallmasse erstarrt; er färbt fuchsin-schweflige Säure sofort rot, besitzt nur schwachen Geruch und zeigt beim Aufbewahren keine deutlichen Polymerisations-Erscheinungen.

0.0991 g Sbst.: 0.2553 g CO_2 , 0.0961 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 70.53, H 10.66. Gef. C 70.26, H 10.85.

Mit Semicarbazid tritt sehr schnell Bildung des Disemicarbazons ein, das aus Alkohol schön krystallisiert und bei 185° schmilzt ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. C 50.67, H 8.51. Gef. C 50.69, H 8.62).

Oxydiert man den Sebacidialdehyd mit Perhydrol in soda-alkalischer Lösung, so erhält man als alkali-lösliches Reaktionsprodukt eine etwas klebrige, von 85–105° schmelzende Säure, die eine recht stark verunreinigte Sebacinsäure darstellt. Mit O_2 und einer Spur KMnO_4 setzt eine glatt bis zu Ende verlaufende Sauerstoff-Aufnahme ein (die Geschwindigkeit bei dem einzigen, von uns ausgeführten Versuch betrug 7 ccm pro Minute), und es resultiert eine feste, fuchsin-schweflige Säure nur ganz schwach rötlich färbende Carbonsäure vom Schmp. 116–122°, die, nachdem sie mit 1 Tropfen Permanganat nachoxydiert und aus Wasser umgelöst worden war, völlig reine Sebacinsäure darstellte.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 59.37, H 8.98, Gef. C 59.46, H 8.97.

Citronellal, Zimtaldehyd und andere ungesättigte Aldehyde zeigten in Gegenwart von frisch gefällttem MnO_2 bzw. auf Zusatz von KMnO_4 keine meßbare Aufnahme von Sauerstoff.

⁹⁾ B. 64, 2865 [1931].