

32. Wolfgang Langenbeck und Manfred Richter¹⁾: Studien zum Mechanismus der Maurer-Oxydation

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Halle und dem Institut für Katalysatorforschung Rostock der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin]

(Eingegangen am 16. August 1955)

Herrn Professor Karl Freudenberg zu seinem 70. Geburtstag herzlichst gewidmet

Eine kinetische und präparative Untersuchung der Oxydation primärer Alkohole mit Distickstofftetroxyd (Maurer-Oxydation) ergab, daß dabei Alkylnitrite und Acylnitrite sowie wahrscheinlich Nitrite von Hydroxamsäuren auftreten.

Bei unseren Untersuchungen über die Darstellung von Fettsäuren aus Polyenalen²⁾ haben wir uns zur Oxydation der Fettalkohole des Distickstofftetroxyds bedient. Uns interessierte die Frage, ob die Reaktion bei Gegenwart von Sauerstoff auch katalytisch abläuft, und wir beschlossen deshalb, ihren Mechanismus näher zu studieren. Es sei vorweg bemerkt, daß der Reaktionsmechanismus eine katalytische Oxydation der Alkohole mit Distickstofftetroxyd ausschließt, weil Salpetersäure als irreversibles Reaktionsprodukt auftritt.

Im Jahre 1897 konnten J. C. Cohen und H. J. Calvert³⁾ den Benzylalkohol und seine Derivate mit N_2O_4 glatt zu den entsprechenden Aldehyden oxydieren. Dagegen erhielten K. Maurer und G. Drefahl⁴⁾ bei der Oxydation von primären aliphatischen Alkoholen, insbesondere der Zuckergruppe, nur Carbonsäuren, ohne daß sich Aldehyde als Zwischenstufen nachweisen ließen. Da die Reaktion bei den Kohlenhydraten zum ersten Mal eine größere präparative Bedeutung erlangt hat, halten wir es für gerechtfertigt, sie im folgenden als Maurer-Oxydation zu bezeichnen. Obgleich spätere Untersuchungen⁵⁾ gezeigt haben, daß neben den primären auch sekundäre Hydroxygruppen durch N_2O_4 angegriffen werden, steht doch die Oxydation der primären Alkohole zweifellos im Vordergrund.

A. Kinetische Untersuchungen an primären Alkoholen

Um den Anwendungsbereich der Maurer-Oxydation zu prüfen, wurden einige Fettalkohole mit N_2O_4 unter Standardbedingungen im Mol.-Verh. 1:2 oxydiert (vergl. Versuchsteil) und die Ausbeuten an Fettsäuren titrimetrisch bestimmt. Die Rohprodukte waren sämtlich stickstoffhaltig, der Stickstoffgehalt fiel mit steigendem Molekulargewicht der Ausgangsstoffe (Tafel 1).

Wesentlich anders verläuft unter gleichen Bedingungen die Oxydation von aromatischen Alkoholen, wie es auch nach den älteren Angaben von Cohen

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. M. Richter, Halle 1955.

²⁾ W. Langenbeck, Chem. Techn., Sonderheft 1952, S. 35.

³⁾ J. chem. Soc. [London] 71, 1050 [1897].

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1489 [1942]; Chem. Ber. 80, 94 [1947].

⁵⁾ W. Voss, Chem. Techn., Sonderheft 1952, S. 38; E. Battenberg u. A. Berg, Chem. Ber. 86, 640 [1953].

Tafel 1. Oxydation von Fettalkoholen mit Distickstofftetroxyd

| Ausgangsalkohol | Reaktionsprodukte | Säuregehalt der Rohprodukte in % | | Stickstoffgehalt | |
|-------------------------|-------------------|-------------------------------------|----|------------------|------|
| <i>n</i> -Hexanol | Capronsäure | 78 | 80 | 2.13 | 2.04 |
| <i>n</i> -Octanol | Caprylsäure | 83 | 82 | 1.57 | 1.76 |
| <i>n</i> -Decanol | Caprinsäure | 84 | 85 | 1.18 | 1.10 |
| Laurylalkohol | Laurinsäure | 85 | 86 | 0.92 | 1.04 |
| Myristylalkohol | Myristinsäure | 87 | 90 | 0.79 | 0.53 |
| Cetylalkohol | Palmitinsäure | 91 | 90 | 0.42 | — |
| Stearylalkohol | Stearinsäure | 92 | 95 | ta. 0.4 | — |

und Calvert³⁾ zu erwarten war. Beim Benzylalkohol überwiegt der Benzaldehyd als Reaktionsprodukt, beim primären Phenyläthylalkohol nimmt die Ausbeute an Säure zu, während 1-Phenyl-propanol-(3) praktisch nur noch die Säure liefert. Offenbar liegt ein induktiver Einfluß des Benzolkernes vor, der mit wachsender Entfernung von der Hydroxygruppe abnimmt.

Tafel 2. Oxydation aromatischer Alkohole mit Distickstofftetroxyd

| Ausgangsalkohol | Reaktionsprodukte | Gehalt an Reaktions- produkten in % | Stickstoffgehalt in % |
|-----------------------------|--------------------|---|--------------------------|
| Benzylalkohol | Benzoessäure | 19 | |
| | Benzaldehyd | 73 | 5.91 |
| 1-Phenyl-äthanol-(2) | Phenylelessigsäure | 62 | |
| | Phenylacetaldehyd | 14 | 3.27 |
| 1-Phenyl-propanol-(3) | Hydrozimtsäure | 85 | |
| | Hydrozimtaldehyd | Spuren | 4.98 |

Alkandiole werden nicht oxydiert, wenn man sie im Mol.-Verh. 1:2 mit N_2O_4 behandelt. Es werden nur die Disalpetrigsäureester (Dinitrite) erhalten, die sich leicht zum Ausgangsmaterial verseifen lassen. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Befund von A. D. Yoffe und P. Gray⁶⁾, daß primäre Alkohole mit N_2O_4 im Mol.-Verh. 1:1 Nitrite und Salpetersäure geben. Dagegen werden Diole im Mol.-Verh. 1:4 erwartungsgemäß zu Dicarbonsäuren oxydiert (Tafel 3). Butan-diol-(1.3) gibt in 30-proz. Ausbeute β -Oxybuttersäure, daneben stickstoffhaltige Produkte, Essigsäure und Oxalsäure.

Tafel 3. Oxydation mehrwertiger Alkohole mit Distickstofftetroxyd

| Ausgangsalkohol | Reaktionsprodukte | Gehalt an Dicarbonsäuren in % |
|-------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| Butan-diol-(1.4) | Bernsteinsäure | 81 |
| Pentan-diol-(1.5) | Glutarsäure | 73 |
| Hexan-diol-(1.6) | Adipinsäure | 96 |
| Heptan-diol-(1.7) | Pimelinsäure | 91 |

⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 1951, 1412; A. M. Fairlie jr. u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 75, 3786 [1953].

Es muß an dieser Stelle dringend davor gewarnt werden, Glykol oder Glycerin mit N_2O_4 zusammenzubringen. Die Reaktion führte gelegentlich zu heftigen Explosionen.

Die stickstoffhaltigen Nebenprodukte der Maurer-Oxydation sind primäre Nitroverbindungen. Mit Salpetriger Säure und dann mit Alkali behandelt, färben sie sich rot (Erythronitrolate), während sekundäre Nitroverbindungen bei der V. Meyer-Locher-Reaktion bekanntlich in blaue Pseudonitrole verwandelt werden. In der Tat ließen sich die Nebenprodukte der Maurer-Oxydation mit

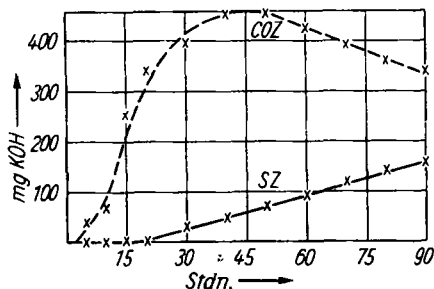


Abb. 1. Oxydation von Benzylalkohol mit Distickstofftetroxyd, Mol.-Verh. 1:2

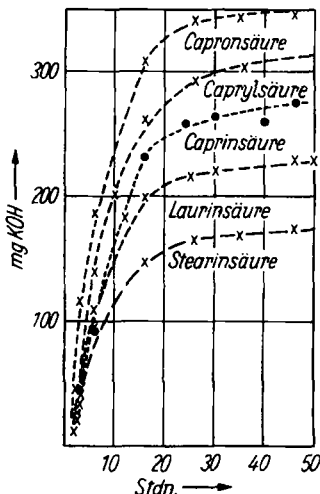


Abb. 2. Oxydation verschiedener Alkanole mit Distickstofftetroxyd, Mol.-Verh. 1:2

Eisen und Essigsäure zu den primären Aminen reduzieren, welche dieselbe Kohlenstoffzahl besaßen wie die Ausgangsstoffe. Auch die Umwandlung der

Nebenprodukte in Aldehyde nach I. U. Nef⁷⁾ gelang. Wir werden sehen, daß die Bildung der primären Nitroverbindungen für die Maurer-Oxydation nur die Bedeutung einer Nebenreaktion besitzt.

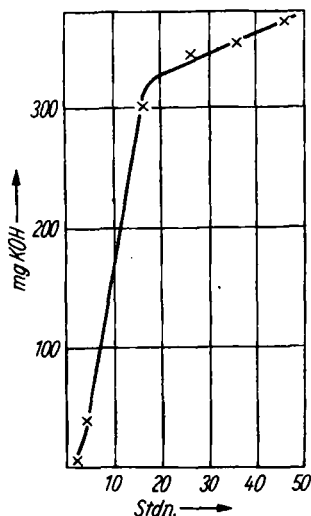


Abb. 3. Oxydation von Hexahydrobenzylalkohol mit Distickstofftetroxyd, Mol.-Verh. 1:2

Die bisherigen Ergebnisse deuten schon an, daß die Maurer-Oxydation des Benzylalkohols und der Alkanole nach verschiedenen Mechanismen erfolgt. Noch deutlicher zeigt das eine kinetische Verfolgung der Säure- und Carbonylzahlen. Beim Benzylalkohol (Abb. 1) werden zu Anfang hohe Carbonylzahlen erhalten, die später allmählich absinken, während die Säurezahlen nach einer längeren Latenzperiode langsam und fast linear ansteigen. Bei den

⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 270, 331 [1892]; 280, 263 [1894]; Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 1218 [1896].

Alkanolen und beim Hexahydrobenzylalkohol (Abbild. 2 und 3) werden dagegen überhaupt keine Carbonylzahlen erhalten. Die Säurezahlen steigen dagegen rasch an, und erst bei Verarmung des Gemisches an Oxydationsmitteln wird der Anstieg langsamer. Man gewinnt den Eindruck, daß die Maurer-Oxydation der Alkanole überhaupt nicht über die Aldehyde verläuft.

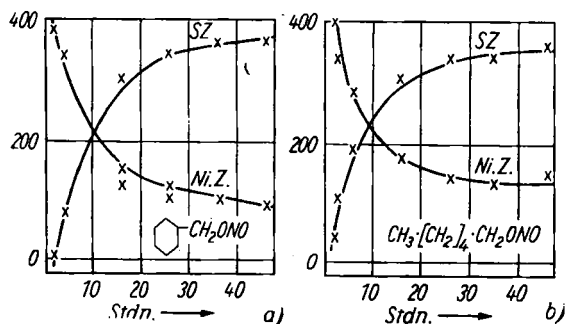
B. Kinetische Untersuchungen an Estern der Salpetrigen Säure

Wie wir oben sahen, erhält man aus primären Alkoholen und N_2O_4 im Mol.-Verh. 1:1 neben Salpetersäure fast nur organische Nitrite:

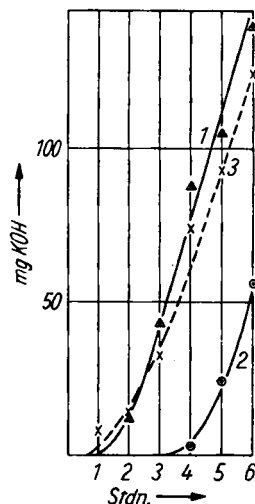


Untersuchungen über den Mechanismus der Maurer-Oxydation müssen deshalb von den Estern der Salpetrigen Säure ausgehen. Abbild. 4 zeigt, daß bei der Oxydation von Hexahydrobenzylnitrit und *n*-Hexylnitrit mit N_2O_4 im Mol.-Verh. 1:1 die Säurezahl rasch ansteigt und die Nitritzahl entsprechend abfällt. Letztere nähert sich aber nicht etwa dem Werte 0. Man muß daraus schließen, daß die Carbonsäuren bis zum Schluß der Reaktion zum Teil in Form von Verbindungen mit der Salpetrigen Säure vorliegen, die erst bei Bestimmung der Säurezahl zerstört werden.

Interessant ist auch ein Vergleich der Säurezahlen bei direkter Oxydation eines Alkanols (*n*-Octanol) und dessen Nitrit mit trockenem N_2O_4 (Abbild. 5). Die Oxydation des Nitrits (Kurve 2) zeigt gegenüber der des Alkanols (Kurve 1) eine deutliche Latenzzeit. Erst bei Zusatz von Spuren



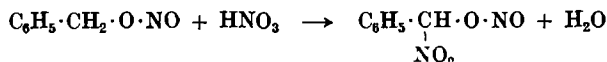
Abbild. 4. Oxydation von a) Hexahydrobenzylnitrit und b) *n*-Hexylnitrit mit Distickstofftetroxyd; Mol.-Verh. 1:1



Abbild. 5. Einfluß von Wasser auf die Oxydation des *n*-Octylnitrits mit Distickstofftetroxyd: 1 Oxydation von *n*-Octanol, 2 Oxydation von *n*-Octylnitrit ohne Wasserzusatz, 3 Oxydation von *n*-Octylnitrit mit Wasserzusatz (Spuren)

Wasser (Kurve 3) werden beide Reaktionen fast gleich schnell. Daraus folgt, daß die Nitrit-Oxydation erst dann einsetzt, wenn durch Nebenreaktionen etwas Wasser gebildet wurde. Ferner wird dadurch erneut bewiesen, daß die Nitrite Zwischenstoffe der Maurer-Oxydation sind.

Bei der Oxydation des Benzylalkohols mit N_2O_4 haben Cohen und Calvert²⁾ ein Phenyl-nitro-carbinol $\text{R} \cdot (\text{CHOH}) \cdot \text{NO}_2$ isoliert, das in Salpetrige Säure und Benzaldehyd zerfällt. Als Vorstufe für das Nitrocarbinol nehmen sie ein „Nitrosat“ der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{N}_2\text{O}_4)$ an. Es wäre denkbar, daß es sich dabei um das Nitrit des Nitrocarbinols handelt:



Doch haben wir darüber keine Versuche angestellt. Es wurde nur beobachtet, daß auch die Benzylnitrit-Oxydation durch wenig Wasser stark beschleunigt wird.

C. Präparative Untersuchungen am Hexahydrobenzylalkohol

Den Mechanismus der eigentlichen Maurer-Oxydation der Alkanole haben wir am Beispiel des Hexahydrobenzylalkohols präparativ studiert. Man darf diese Verbindung zweifellos als Modell benutzen, weil seine Maurer-Oxydation kinetisch ganz analog wie bei den Alkanolen verläuft.

Die Oxydation von Hexahydrobenzylalkohol mit N_2O_4 bei -40° ergab neben Hexahydrobenzoesäure geringe Mengen eines gelben Öles, das sich auch i. Vak. nicht unzersetzt destillieren ließ; es zeigte folgende Reaktionen:

1. positive Nitritreaktion,
2. mit Chlorwasserstoff in Äther lieferte es Hexahydrobenzoesäure und Nitrosylchlorid,
3. beim Stehenlassen an der Luft ging es in Hexahydrobenzoesäure-anhydrid über,
4. mit Methanol setzte es sich zu Methylnitrit und Hexahydrobenzoesäuremethylester um, mit Hexahydrobenzylalkohol entsprechend zu Hexahydrobenzylnitrit, Hexahydrobenzoesäure-hexahydrobenzylester und Hexahydrobenzoesäure.

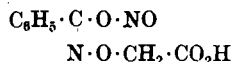
Aus diesen Reaktionen folgt, daß es sich nur um das gemischte Säureanhydrid Hexahydrobenzoylnitrit, $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$, handeln kann. Diese Verbindung haben wir nach der Methode von L. Francesconi und U. Cialdea³⁾ aus Silbernitrit und Hexahydrobenzoylchlorid hergestellt. Sie zeigte genau die gleichen Reaktionen wie das Nebenprodukt der Maurer-Oxydation. Nur ließ sie sich i. Hochvak. destillieren, weil sie von der Darstellung her schon sehr rein und insbesondere säurefrei war.

Die Acylnitrite darf man somit neben den Alkylnitriten als zweite isolierte Zwischenprodukte der Maurer-Oxydation betrachten, da sie leicht in die Carbonsäuren übergehen, aber sich nicht aus Carbonsäuren und N_2O_3 oder N_2O_4 bilden. So erscheint die Maurer-Oxydation als Oxydation der Alkylnitrite zu Acylnitriten durch N_2O_4 . Dadurch erklärt sich auch der hohe Nitritgehalt in den Endprodukten der Maurer-Oxydation (Abbild. 4).

Über den Weg, den die Oxydation der Alkylnitrite einschlägt, können wir bisher nur eine plausible Vermutung äußern. Wahrscheinlich bilden sich Nitrite von Hydroxamsäuren, die dann durch Salpetrige Säure in die Acyl-

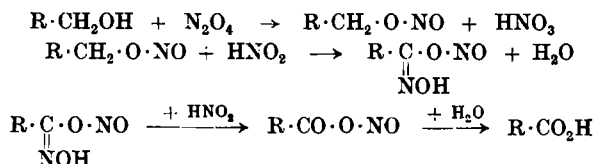
³⁾ Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [5] 12 II, 74 [1903]; Gazz. chim. ital. 34 I, 444 [1904].

nitrite verwandelt werden⁹⁾. Als Stütze für diese Auffassung können wir anführen, daß die Reaktionsgemische der Maurer-Oxydation nach dem Eingießen in Alkali mit saurer Eisen(III)-chlorid-Lösung die kirschrote Färbung der Hydroxamsäure-Eisen(III)-Komplexe liefern, die durch die anwesende Salpetrige Säure rasch wieder zerstört wird. Ferner konnten wir als Modell

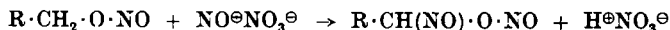


den Nitrosyl-benzhydroximsäure-[carboxymethyläther] von A. Werner¹⁰⁾ heranziehen, der mit feuchtem N_2O_4 in Benzoesäure, Benzoylnitrit und Oxalsäure übergang.

Die gesamte Maurer-Oxydation nähme demnach folgenden Verlauf:



Die Bildung der Nitrosyl-hydroximsäuren läßt sich vielleicht besser als elektrophile Substitution durch das Nitrosylnitrat¹¹⁾ betrachten:



Beschreibung der Versuche¹²⁾

Distickstofftetroxyd wurde 4 Tage über Diphosphorpentoxyd getrocknet, destilliert und in Ampullen abgefüllt.

Alkohole wurden, soweit sie niedrigsiedend waren, nach dem Verfahren von F. Adickes¹³⁾ getrocknet, hochsiedende Alkohole durch mehrtägiges Erhitzen auf 150° .

Hexahydrobenzylalkohol wurde nach der Grignard-Methode aus Cyclohexylchlorid und Formaldehyd¹⁴⁾ dargestellt.

Oxydation der Alkanole: 0.1 Mol des Alkanols wurde in einem Jenaer Schliffkolben von 250 ccm Inhalt auf -10° gekühlt und 0.2 Mol auf -10° vorgekühltes Distickstofftetroxyd hinzugegeben. Wenn die Reaktion sehr stürmisch einsetzte, wurde entsprechend tiefer gekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde dann 50 Stdn. bei -18° aufbewahrt. Die restlichen nitrosen Gase saugte man an der Wasserstrahlpumpe ab, löste den Rückstand in Äther und wusch solange mit wenig Wasser, bis keine Nitratreaktion mehr festzustellen war. Die Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde noch 24 Stdn. i. Vak. über Schwefelsäure getrocknet.

Säure- und Carbonylzahl: Ein Teil des Oxydationsgemisches wurde solange mit säurefreiem Methanol erwärmt, bis mit Sulfanilsäure und Dimethylanilin keine Salpetrige Säure mehr nachweisbar war. Die Umesterung war in wenigen Minuten beendet. Dann

⁹⁾ Nach M. Schenck u. J. Reschke (Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 200 [1940]) zerfallen Hydroxamsäuren mit Salpetriger Säure in Carbonsäuren und Stickstoff.

¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1570 [1893].

¹¹⁾ F. Seel, J. Nógrádi u. H. Breit, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 103 [1952].

¹²⁾ Weitere experimentelle Einzelheiten findet man in der später erscheinenden Veröffentlichung von M. Richter in der Wiss. Z. der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. ¹³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2753 [1930].

¹⁴⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. I, S. 182.

destillierte man das Methanol ab, nahm in Äther auf, wusch mehrmals mit wenig Wasser und trocknete mit Natriumsulfat. Der Ätherrückstand wurde in Alkohol-Benzol-Gemisch gelöst und mit 0.1*N*KOH unter Erwärmen titriert (Phenolphthalein). Ein ebenso vorbehandeltes Produkt diente auch zur Bestimmung der Carbonylzahl mit Hydroxylaminhydrochlorid.

Nitritzahl (NiZ) ist die Anzahl mg KOH, die der in 1 g Reaktionsgemisch enthaltenen Nitritmenge äquivalent ist.

Das Reaktionsgemisch wurde in Äther aufgenommen und schnell mit wenig Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert und vom Rückstand 0.1–0.3 g eingewogen. Dazu fügte man etwas Eisessig und etwa 5 g essigsaures Dimethylanilin sowie 10–20 ccm konz. Salzsäure. Die Mischung wurde 4 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Die Salpetrige Säure war dann als *p*-Nitroso-dimethylanilin gebunden. Nach Abstumpfen der Salzsäure mit Natriumacetat wurde unter Kohlendioxyd Phenylhydrazin-acetat im Überschuß zugegeben und der entwickelte Stickstoff gasvolumetrisch bestimmt¹⁵⁾. Kontrollproben mit abgewogenen Mengen der entsprechenden Alkylnitrite.

Hexahydrobenzoylnitrit: Auf 30 g staubtrockenes Silbernitrit, welches sich in einem mit Calciumchlorid abgeschlossenen Kolben unter Stickstoffatmosphäre befand, wurde Hexahydrobenzoylchlorid aus einem Tropftrichter sehr langsam zugetropft. Temp. zwischen –50 und –60°. Mittels Rührers wurde das Gemisch ab und zu umgerührt. Nach 9 Stdn. entfernte man Tropftrichter und Rührer, schloß einen kurzen, mit Kühlsole (–10°) gespeisten Kühler an und evakuierte auf etwa 0.007 Torr. Den Kolbeninhalt ließ man innerhalb von 2 Stdn. auf Raumtemperatur erwärmen. Dann erhitze man im Wasserbad langsam bis auf 60°, wobei etwa 8 ccm eines gelblichen Öles überdestillierten. Die Vorlage wurde mit flüssiger Luft gekühlt.

Es muß unter absolutem Wasserausschluß gearbeitet werden, da sonst beim Destillieren sehr leicht explosionsartiger Zerfall eintritt.

Stickstoffbestimmung: 1.439 g Hexahydrobenzoylnitrit wurden mit 10 ccm 5*N*NaOH in einem Jodzahlkolben geschüttelt, das entstandene NaNO₂ mit Dewarda-Legierung reduziert und nach Kjeldahl bestimmt.

C₇H₁₁O₃N (157.2) Ber. N 8.91 Gef. N 9.37

Das synthetische Produkt gab die gleichen im theoretischen Teil beschriebenen Reaktionen wie das gelbliche Öl, das aus 33 g Hexahydrobenzylalkohol und 55 g N₂O₄ nach 70stdg. Reaktion bei –40° bis –30° als Filtrat neben krist. Hexahydrobenzoesäure erhalten wurde.

¹⁵⁾ R. Clauser, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 889 [1901]; R. Clauser u. G. Schweitzer, ebenda 35, 4280 [1902].