

ÜBER AUTOXYDATIONEN, INSBESONDERE IN ALKOHOLEN BEI GEGENWART VON PROTONEN

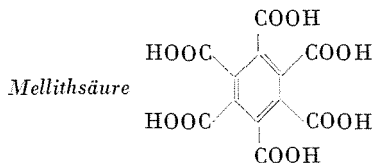
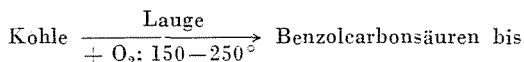
Von

W. TREIBS

Direktor des Instituts für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

(Eingegangen am 15. Oktober, 1960)

In diesem Jahre 1960 sind 40 Jahre vergangen, seitdem ich mich zum ersten Male mit Problemen der *Autoxydation*, d. h. der Oxydation organischer Substrate mit molekularem Sauerstoff, beschäftigte. Im damaligen Kaiser-Wilhelm-Kohlenforschungsinstitut in Mühlheim/Ruhr, als Mitarbeiter von Franz FISCHER, dem Erfinder des Fischer-Tropsch-Verfahrens zur Darstellung von flüssigen Brennstoffen, entwickelten wir die Hochdruckautoklaven, die heute als Andreas-Hofer-Autoklaven in der ganzen Welt bekannt sind. Außer für Hydrierungen von Brennstoffen benützten wir sie für die sog. *Druckoxydation* von Braun- und *Steinkohle*, von Cellulose und Lignin in alkalischem Medium [1], um Auskünfte über den Bau und die Genese von Kohlen zu erhalten und zugleich, um deren technische Verwendung als chemische Rohstoffe, und nicht wie bisher nur als Brennmaterialien, zu prüfen. Kohle wurde hierbei zu Benzolcarbonsäuren von der Benzoesäure an bis zur Mellithsäure nach folgendem Schema abgebaut:

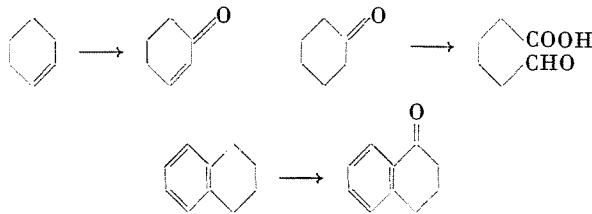


Damit war zugleich ein Beweis für die *aromatische Struktur der Kohlen* geliefert, die mit wachsender Inkohlung, also mit steigendem Alter der Kohlen zunahm.

Als Schüler von O. WALLACH und H. WIENHAUS in Göttingen war ich seit je den Problemen der Terpenchemie verhaftet. Seit 1925 begann ich mit Untersuchungen über die *Autoxydation von Terpenen*, wobei ich zunächst, da theoretische Grundlagen noch nicht gegeben waren, nur die Sekundärprodukte kennzeichnete, z. B. aus Pinen, Verbenol, und Verbenon aus Limo-

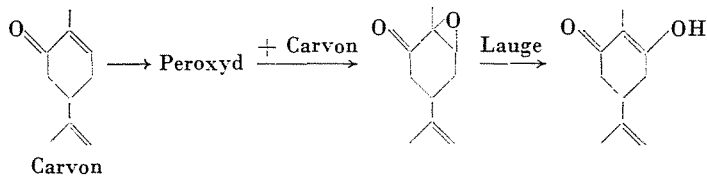
nen dl-Carvon erhielt. Bereits damals kam ich zur Schlußfolgerung, daß zur Aufklärung von Autoxydations- und Trocknungsprozessen die Isolierung der labilen Primärprodukte bzw. ihre Überführung in stabile Derivate notwendig sei. Diese Erkenntnis war der Leitgedanke für alle folgenden Arbeiten auf dem Autoxydationsgebiet, die in neuester Zeit zu überraschenden Ergebnissen führten.

1938—1940 arbeitete ich ein neues Verfahren zur Oxydation organischer Verbindungen aus, »die durch Vanadinsäure katalysierte Oxydation mittels Wasserstoffsperoxyds« [2], durch das die gleichen Produkte entstanden wie durch die Sekundärreaktionen der Autoxydation, nämlich aus Olefinenoxyde (z. B. aus Caryophyllen Caryophyllenoxyd [3]), aus Cycloolefinen α , β -ungesättigte Ketone, aus Hydroaromaten Ketone und aus gesättigten Ringketonen Halbaldehyde von Dicarbonsäuren.

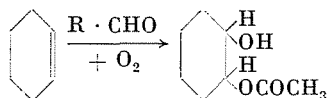


Oxyde waren bei der Autoxydation auf folgende Art entstanden [3]: Der Kohlenwasserstoff wurde durch Sauerstoff in Hydroperoxyd übergeführt, das seinerseits seinen aktiven Sauerstoff an ein unverändertes Kohlenwasserstoffmolekül abgab unter Übergang in den Alkohol und Entstehung des Oxyds. Es hatte also eine Art »Prileschajeff-Reaktion« stattgefunden.

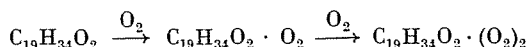
In ähnlicher Weise wurden Epoxyde von Cycloketonen und deren Umwandlungsprodukte von uns bei der Autoxydation α , β -ungesättigter Cycloketone in alkoholischer Lauge (W. TREIBS 1930—1935) [4] erhalten.



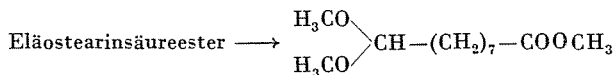
1947 fanden W. TREIBS und L. SCHULZ [5], daß sich bei der Autoxydation von Cycloolefinen gemeinsam mit Aldehyden Halbester von Glykolen bilden



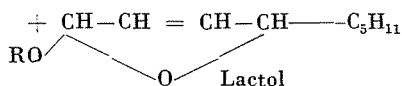
Systematische Untersuchungen der *Trocknungsvorgänge* an Methylestern der ungesättigten Ölsäuren, teilweise unter Verwendung des Verdünnungsprinzips von RUGGLI—ZIEGLER in den Jahren 1942—51 [6] stellten bei der Autoxydation die gesetzmäßige Änderung der physikalischen Eigenschaften der Substrate fest. Der molekulare Sauerstoff wird stufenweise in äquivalenten Verhältnissen angelagert. (Beispiel Linolsäuremethylester.) Die Trocknung ist keine durch molekularen Sauerstoff induzierte Polymerisation, sondern eine *Autoxypolymerisation* :



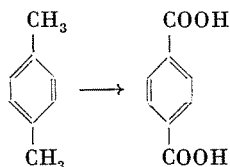
Im Rahmen dieser Autoxydationsversuche konnte am Eläostearinsäureester aus Holzöl bei der *protonenkatalysierten Autoxydation in Methanol* bei starker Verdünnung [7] gezeigt werden, daß durch diese Versuchsanordnung die Molekülverknüpfung durch Sauerstoffbrücken verhindert wird, und daß niedermolekulare aldehydische Spaltprodukte der Primärhydroperoxyde als Acetale stabilisiert werden. Wie wir später sehen werden, ist dieses Verfahren außerordentlich verallgemeinerungsfähig:



Halbaldehyd des Dicarbonsäureesters

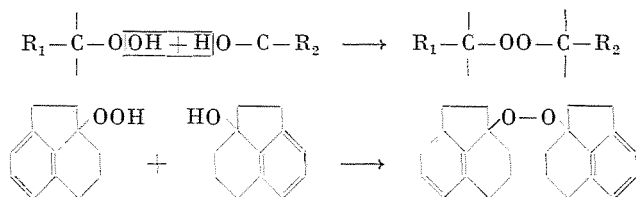


1951 und 52 durchgeführte *Autoxydationen in alkalischem Medium unter Druck* [8] ergaben aus Kettenolefincarbonsäuren Mono- und Dicarbonsäuren, aus Cycloolefinen und -ketonen Dicarbonsäuren, aus Alkylbenzolen wie Cymol und Xylole die entsprechende Dicarbonsäuren. Dieses Verfahren ist für die Herstellung von Terephthalsäure interessant. Spätere Westpatente stimmen völlig mit der Arbeitsweise und den Ergebnissen unserer beiden Diplomarbeiten überein.

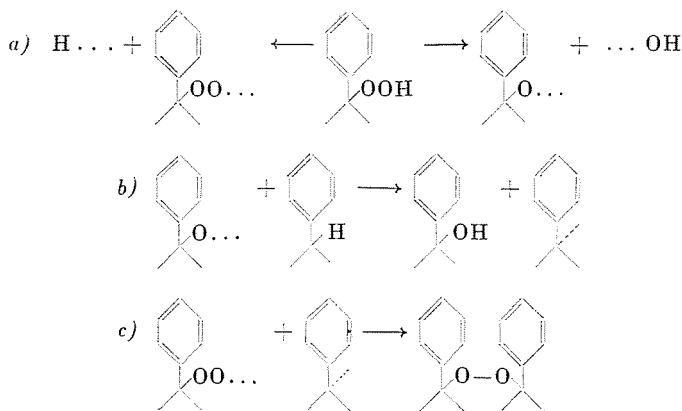


Ungesättigte Säure \longrightarrow Monocarbonsäure
 + Dicarbonsäure

Seit etwa 1950 begannen wir mit systematischen Untersuchungen der *Autoxydation von Cycloolefinen und Hydroaromaten* [9], insbesondere von stärker kondensierten Systemen, zu Hydroperoxyden, Dialkylperoxyden und deren Umlagerungsprodukten. *Dialkylperoxyde* wurden von uns erstmalig in der Literatur bei Autoxydationsprozessen beobachtet. Wir untersuchten, ob sie Primär- oder Sekundärprodukte der Sauerstoffbehandlung sind und ferner, unter welchen Bedingungen sie als Hauptprodukte erhalten werden können. Breiteste Untersuchungen stellten wir zunächst am *Tetraphthen* an. Wir fanden, daß auch ohne wasserentziehende Mittel sich das Primärprodukt der Autoxydation dieses Kohlenwasserstoffs, das Tetraphthenhydroperoxyd, mit dem daraus spontan durch Reduktion entstehenden Alkohol, dem Tetraphthenol, zu Ditetraphthenylperoxyd nach folgendem Schema umsetzt.

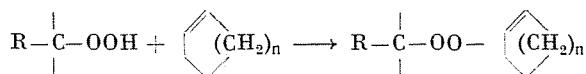


Zu sehr interessanten Ergebnissen führten Versuche über die Gewinnung von Dialkylperoxyden durch W. TREIBS und G. PELLMANN [10]. Wir stellten fest, daß *Hydroperoxyde*, z. B. Cumylhydroperoxyd, in *Gegenwart von Kobaltsalzen in Dialkylperoxyde* übergehen, und daß die Ausbeuten an letzteren erhöht werden, wenn man die Hydroperoxyde in Gegenwart der gleichen Katalysatoren mit den zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffen erhitzt. Letztere Reaktion dürfte am Cumylhydroperoxyd nach folgendem Schema verlaufen:

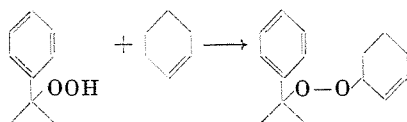


Unter dem Einfluß des Katalysators bildet sich also ein Peroxyradikal und über ein Oxyradikal ein Kohlenwasserstoffradikal, die zum Peroxyd zusammentreten, wobei als Nebenprodukt der tertiäre Alkohol erhalten wird.

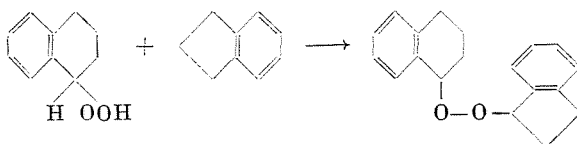
Gemischte Peroxyde lassen sich auf die gleiche Art nach folgendem Schema erhalten:



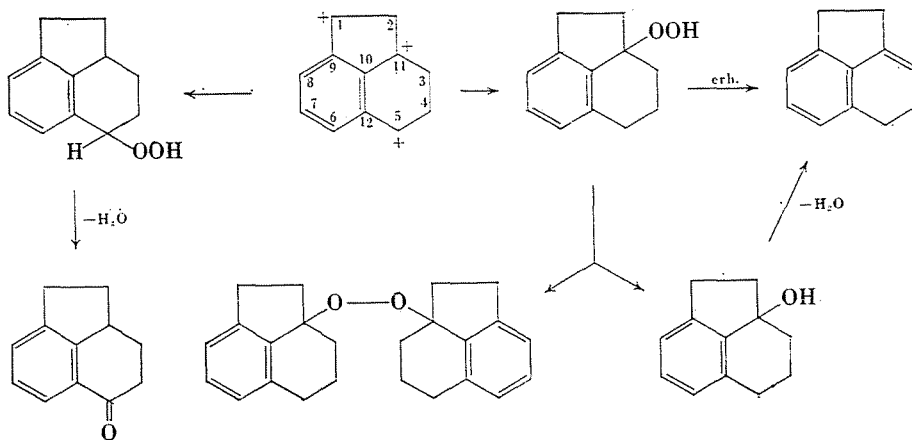
Z. B. ergibt Cyclohexen mit Cumylhydroperoxyd und dem beschriebenen Katalysator Cyclohexenylcumylperoxyd. Analog werden Cyclopentenylcumyl-, sowie Cycloheptenylcumylperoxyd erhalten.



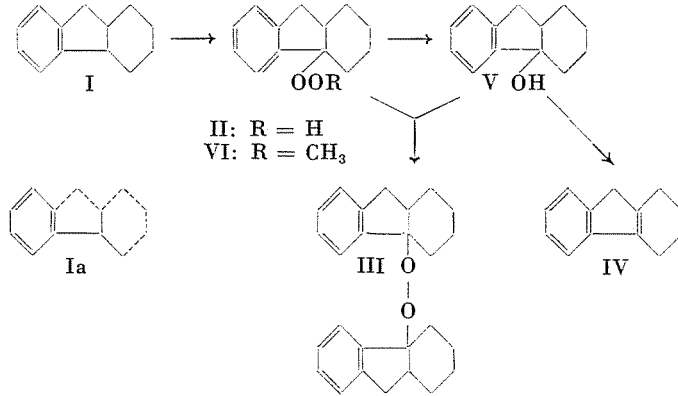
und Tetralylhydrindanylperoxyd aus Tetralylhydroperoxyd und Hydrinden:



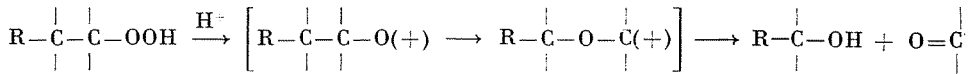
Nach diesen Reaktionsergebnissen ist also das Autoxydationsgeschehen am Tetraphthen (mit J. THÖRMER) [11] durch folgendes Schema darzustellen:



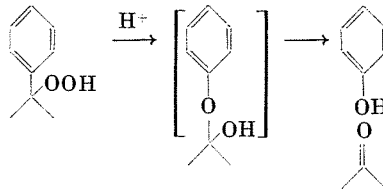
Von den vielen untersuchten *Autoxydationen mehrkerniger partiell hydrierter Aromaten* sei noch die Sauerstoffbehandlung des *Hexahydrofluorens* (mit E. HEYNER) [12], das die Cumolkonfiguration (Formel Ia) enthält, angegeben:



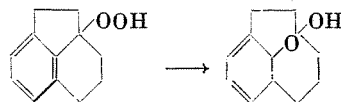
Nach der Untersuchung der Bildung von Hydroperoxyden prüften wir deren *protonenkatalysierte Spaltung*. Sie verläuft nach folgendem Schema:



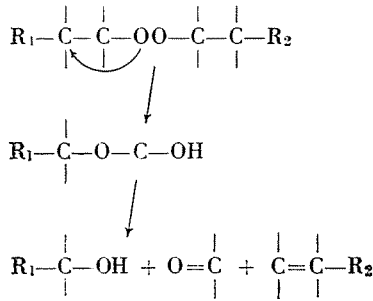
Als Beispiele seien die bekannte Spaltung des *Cumylhydroperoxydes* in Phenol und Aceton nach HOCK:



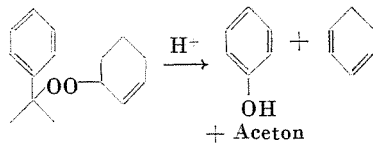
und die intramolekulare Spaltung des *Tetraphthenhydroperoxyds* Halbacetal nach W. TREIBS angeführt:



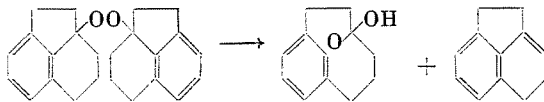
Die *protonenkatalysierte Spaltung von Peroxyden* verläuft nach folgendem Schema:



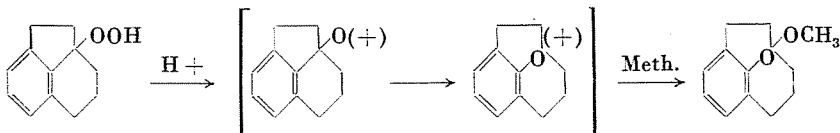
Als Beispiele seien erwähnt die *Spaltung* von *Cyclohexylcumylperoxyd* in Cyclohexadien, Phenol und Aceton:



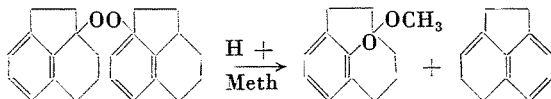
und die *Spaltung des Ditetraphthenylperoxyds* in das cyclische Halbacetal und Dihydroacenaphthen:



Wird die *protonenkatalysierte Spaltung in Alkoholen*, z. B. in Methanol vorgenommen, dann wird, z. B. aus Tetraphthenhydroperoxyd, das Methylacetal erhalten:

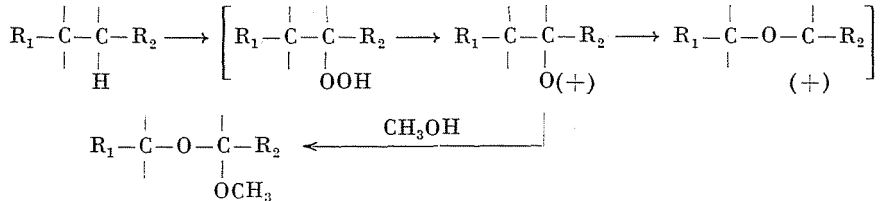


und aus *Ditetraphthenylperoxyd* das gleiche Methylacetal neben Dihydroacenaphthen.

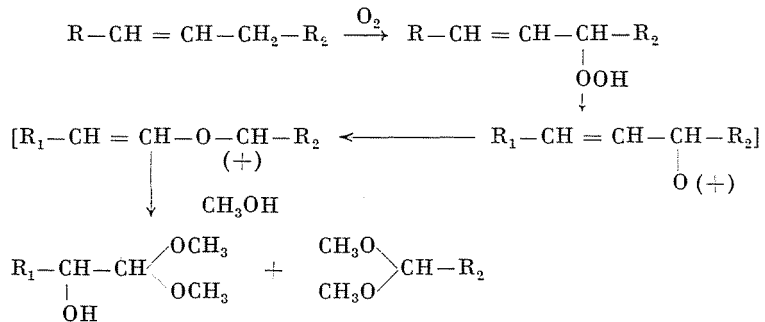


Als eines der Hauptprobleme der Autoxydation wurde nun auf Grund aller bisheriger Erfahrungen die *Autoxydation von Olefinen, Cycloolefinen, Cycloketonen und mehr oder weniger kondensierten Hydroaromaten in Alkoholen bei*

Gegenwart von Protonen untersucht. Wir hofften durch die sofortige Umwandlung der Primärhydroperoxyde in beständiger Verbindungen die sonst unvermeidlichen Sekundärreaktionen einer Radikalreaktion vermeiden und gute Ausbeuten an definierten Produkten erhalten zu können. Das Schema, nach dem die Autoxydation in Alkoholen bei Gegenwart von Protonen nach W. TREIBS und R. SCHÖLLNER [13] verläuft, sei zunächst angeführt:

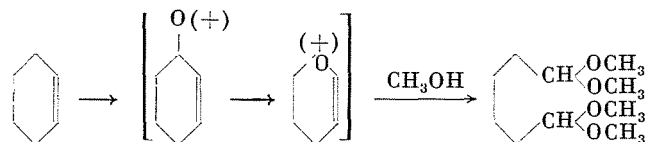


Bei *Kettenolefinen* dürfte die Reaktion in folgender Form ablaufen:

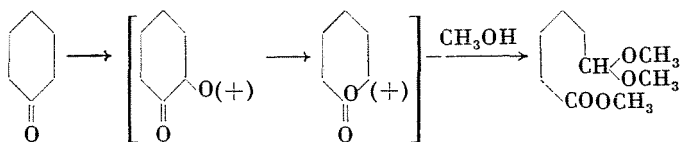


Während sonst bei Autoxydationen nur Ketone und Säuren erhalten werden, ist es durch unsere neuartige Reaktionsführung möglich, die aus den Hydroperoxyden entstehenden *Aldehyde als Acetale* vor weiterem Angriff zu schützen.

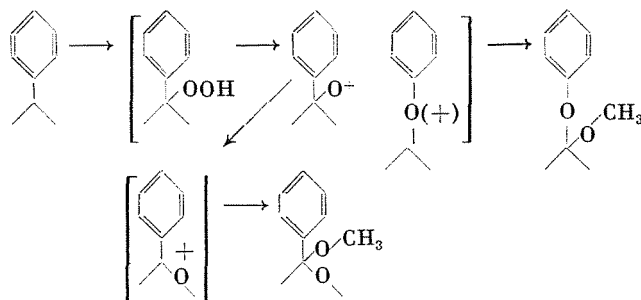
Cyclene werden bei der Autoxydation in Alkoholen in Gegenwart von Protonen aufgespalten. Es werden Dialdehyde gleicher Kettenlänge in Form von Vollacetalen erhalten, wie am Beispiel des Cyclohexens gezeigt werden soll:



Cycloketone werden nach unserem Verfahren in die betreffenden Vollacetaldehyde der Halbaldehyde der Dicarbonsäuren aufgespalten, wie das Beispiel des Cyclohexanons zeigt:

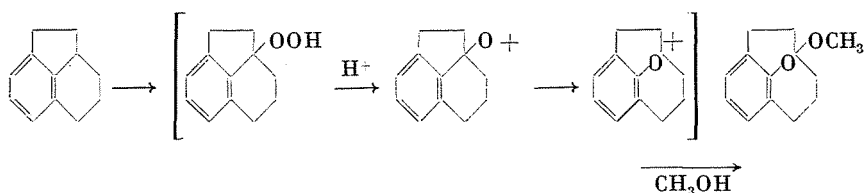


Beim *Cumol* verläuft die Autoxydation langsam, da Spuren von freiwerdendem Phenol als Inhibitor wirken. Es treten zwei Spaltstellen auf, in dem als Endprodukte der nachfolgenden Hydrolyse der Autoxydationsprodukte einmal Phenol und Aceton, das andere Mal Acetophenon und Methylalkohol (15%) erhalten werden, wie folgende Formelreihe zeigt:

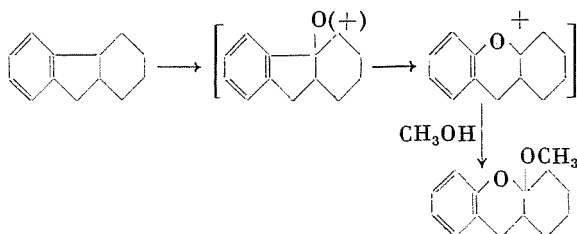


Einige Autoxydationen von kondensierten Hydroaromaten in Alkoholen bei Gegenwart von Protonen seien zum Schlusse angeführt:

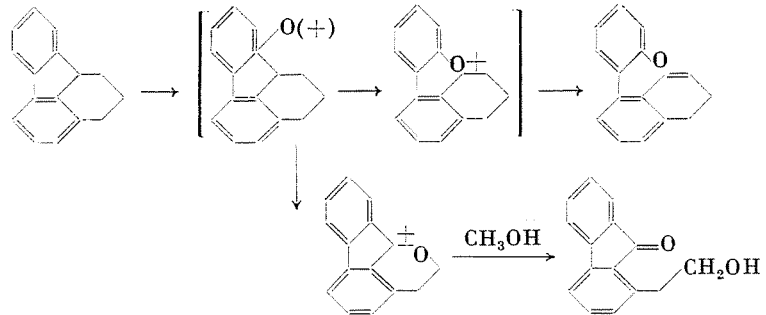
Aus *Tetraphthen* wird in sehr guter Ausbeute das Acetal erhalten:



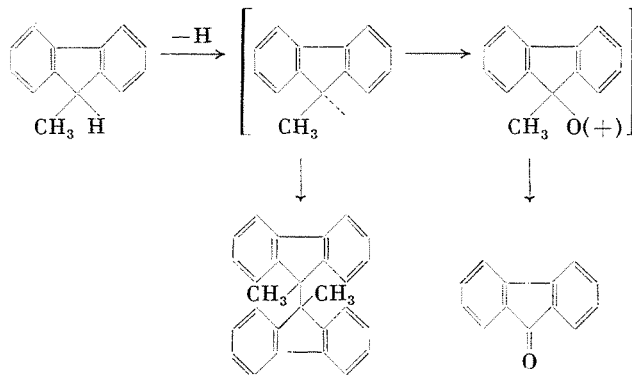
Aus *Hexahydrofluoren* entsteht das Acetal eines Chromans:



Beim stärker kondensierten *Tetrahydrofluoranthen* tritt die Spaltung an zwei reaktionsfähigen Bindungen auf, wobei jeweils ein Ring aufgespalten wird:



Ebenso wie bei der üblichen Autoxydation liegt auch bei der Sauerstoffbehandlung reaktionsfähiger organischer Verbindungen in Alkoholen bei Gegenwart von Protonen eine *Radikalkettenreaktion* vor. Diese Tatsache wird einmal durch den beschleunigenden *Einfluß von Licht* erhärtet, dann auch durch das *Auftreten von Dimeren* bei geeigneten Kohlenwasserstoffen. Dimere werden immer dann auftreten, wenn das durch Dehydrierung entstehende Radikal eine größere Lebensdauer hat, sodaß es mit einem zweiten Radikal zum Dimeren zusammentreten kann, ehe sich ein Sauerstoffmolekül anlagert. Dies ist z. B. beim 9-Methylfluoren der Fall, aus dem neben Fluorenon in erheblicher Menge das Dimere entstand.



Die bisherigen Untersuchungen über die protonenkatalysierte Autoxydation in Alkoholen, besonders in Methanol, haben in vielen Fällen die Überlegenheit unseres neuartigen Autoxydationsverfahrens über die bisherige Durchführung der Sauerstoffbehandlung ergeben.

Es können eindeutige Aussagen über den Ort des Sauerstoffangriffs gemacht werden. Es treten keine peroxydischen Verbindungen und demnach keine Sekundärreaktionen durch deren radikalischen Zerfall auf. Die Ausbeuten sind fast immer recht gut. Die präparativen Voraussetzungen sind äußerst einfach.

Die Behandlung der Autoxydation in unserem Arbeitskreis, wie sie in den vorstehenden kurzen Darlegungen aufgezeigt wurde, beweist wieder einmal die Tatsache, daß schwierige Probleme mit den fortschreitenden Mitteln der Wissenschaft gelöst werden können, wenn der Forscher beharrlich immer wieder Fragen stellt.

*

Meinen fleißigen und tüchtigen Mitarbeitern Dr. H. WALTHER, Dr. J. THÖRMER, Dr. G. PELLMANN, Dr. M. ROTHE, Dr. K. H. SEGEL, und den Diplomchemikern E. HEYNER und R. SCHÖLLNER möchte ich für ihre unermüdlige und unverzagte Arbeitsbereitschaft meinen Dank aussprechen.

Der gleiche Dank gilt dem Leuna-Werk für seine ständige präparative, apparative und geldliche Unterstützung.

Zusammenfassung

Nach einem Überblick über die früheren Arbeiten des Verfassers von 1920–1950 über Autoxydation von Steinkohlen, Terpenen, Olefinen (insbesondere von Estern sauerstoffaktiver Ölsäuren), Cycloketonen und Aromaten werden unsere neueren Arbeiten über die Darstellung von Hydroperoxyden und Dialkylperoxyden durch Autoxydation, die Synthese von gemischten Dialkylperoxyden, sowie die Bildungsmechanismen dieser peroxydischen Verbindungen und ihre Umwandlungen behandelt.

Als Modellsubstanzen wurden in erster Linie mehrkernige, partiell hydrierte Aromaten insbesondere Tetraphthen, untersucht, deren Hydroperoxyde durch intramolekulare HOCK—CRIEGEE-Umlagerung in Halbacetale makrocyclischer Metaringverbindungen übergingen.

Ein in letzter Zeit erschlossenes Verfahren, die Autoxydation in Alkoholen in Gegenwart von Protonen, gestattet erstmalig die augenblickliche Stabilisierung der Primärperoxyde von Olefinen, Ketonen, Aromaten und Hydroaromaten in Form von Acetalen der HOCK—CRIEGEE-Umlagerungsprodukte unter Vermeidung von Sekundärreaktionen.

Literatur

1. FISCHER, F., SCHRADER, H., TREIBS, W.: 5 Mitteilungen in »Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle«, Bd. II (1921).
2. TREIBS, W.: *Angew. Chem.* **52**, 698 (1939). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **72**, 7 u. 1194 (1939).
3. TREIBS, W.: *Chem. Ber.* **80**, 56 (1947).
4. TREIBS, W.: »Zur Autoxydation α , β -ungesättigter Ketone«. 8 Mitteilungen in den *Ber. dtsh. chem. Ges.* **63** (1930) bis **68** (1935).
5. TREIBS, W., SCHULZ, L.: *Chem. Ber.* **77**, 377 (1944); **80**, 214 (1947).
6. TREIBS, W.: »Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren«. 15 Mitteilungen in den *Ber. dtsh. chem. Ges.* **75** (1942) bis **84** (1951).
7. TREIBS, W.: *Rivista Olii Minerali*, Oktober 1956 (Milano).
8. TREIBS, W.: *Fette und Seifen* **52**, 549 (1950).
9. TREIBS, W.: *Chem. Ber.* **80**, 423 (1947).
10. TREIBS, W., ROTHE, M., WALTHER, H.: *Chem. Ber.* **84**, 370 (1951). Diplomarbeit Universität Leipzig, 1951.
11. TREIBS, W.: *Chimia* **10**, 263 (1956).
12. TREIBS, W., PELLMANN, G.: *Chem. Ber.* **87**, 1201 (1954).
13. TREIBS, W., THÖRMER, J.: *Chem. Ber.* **90**, 94 (1957).
14. TREIBS, W., HEYNER, E.: *Chem. Ber.* **90**, 2285 (1957).
15. TREIBS, W., SCHÖLLNER, R.: *Chem. Ber.* **94**, im Druck (1961).

W. TREIBS, Leipzig, Karl-Marx-Universität, DDR.