

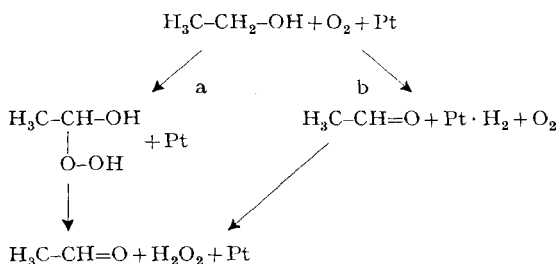
20. Über die Oxydation von Alkoholen mit Platin und Sauerstoff. II. Untersuchung des Primärschrittes mit Hilfe von ^{18}O

von Max Rottenberg ¹⁾ und Max Thürkauf

Herrn Prof. Dr. WERNER KUHN zum 60. Geburtstag gewidmet

(13. XII. 58)

In einer früheren Arbeit ²⁾ (die als erste Mitteilung gelten soll) über die Platin-katalysierte Autoxydation von Äthanol haben wir den Weg des Sauerstoffs bei der Gesamtreaktion grob skizziert. Es schien nun weiterhin interessant, auch noch etwas zu erfahren über den intimeren Verlauf der frühesten Reaktionsstufen. Auf Grund vieler Analogien standen von vornherein als Mechanismen die beiden Extremfälle a) und b) zur Diskussion: a) reine Autoxydation; b) reine Dehydrierung ³⁾, vgl. Schema 1.



Schema 1

Mechanismus b) schien für die experimentelle Nachprüfung besonders geeignet, da Acetaldehyd erstens von wasserstoffbeladenem Platin zum Alkohol hydriert wird ⁴⁾ und zweitens mit H_2^{18}O schnell seinen Sauerstoff austauscht ⁵⁾. Die erste Phase der Dehydrierung wäre demnach grundsätzlich reversibel. Wird nun die Dehydrierung von Äthanol unter Ausschluss von Sauerstoff und in Gegenwart von H_2^{18}O durchgeführt, so wäre zu erwarten, dass der aus der Mischung isolierte, nicht umgesetzte Alkohol einen messbaren Anteil von ^{18}O aus dem Wasser enthalten sollte (nach Schema 2). Wir haben deshalb Äthylalkohol mit H_2^{18}O , Platin-Katalysator und Bariumcarbonat bei ca. 20° geschüttelt. Nach 3 Monaten hatte der zurückgewonnene Alkohol noch keinen erhöhten ^{18}O -Gehalt ⁶⁾. Dieses negative Resultat lässt sich

¹⁾ Gegenwärtige Adresse: KTA, Laboratorium Wimmis (Bern).

²⁾ M. ROTTENBERG & P. BAERTSCHLI, *Helv.* **39**, 1973 (1956).

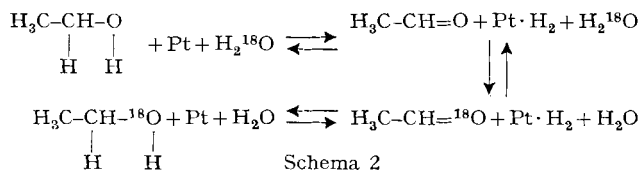
³⁾ Inzwischen erschien ein wertvolles Übersichtsreferat, in dem die Oxydationen mit Platin und Sauerstoff als reine Dehydrierungen gekennzeichnet werden: K. HEYNS & H. PAULSEN, *Angew. Chem.* **69**, 600 (1957).

⁴⁾ Vgl. H. ADKINS & R. L. SHRINER, in GILMAN, *Organic Chemistry*, John Wiley, New York 1943, S. 803.

⁵⁾ Vgl. O. REITZ, *Z. Elektrochem.* **45**, 100 (1939).

⁶⁾ Arbeitet man unter Durchblasen von Sauerstoff oder bei Luftzutritt, so zeigt der nicht-oxydierte Alkohol einen gegenüber den Messfehlern gerade noch signifikant erhöhten Gehalt an ^{18}O : M. ROTTENBERG & M. THÜRKAUF, unveröffentlicht.

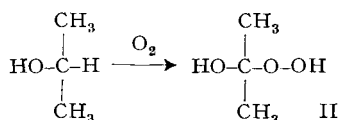
zunächst auch noch deuten durch die Annahme, dass der Aldehyd sofort nach seiner Entstehung durch eine viel schnellere Weiterreaktion der Rückwärts-hydrierung entzogen wird. Es war deshalb notwendig, den Versuch mit H_2^{18}O an einem Substrat zu wiederholen, welches nur bis zur Carbonylstufe dehydriert werden kann, also an einem sekundären Alkohol. Wir wählten dazu den Isopropylalkohol.



Hier musste sich das erste Dehydrierungsprodukt, das Aceton, anhäufen und für die Rückwärtsreaktion voll zur Verfügung stehen. Diesen Versuch konnte man bei 80° durchführen, da inzwischen eine entsprechende Apparatur gebaut worden war. Zunächst überzeugte man sich, dass unter den Bedingungen des geplanten Versuches Aceton seinen Sauerstoff nahezu vollständig gegen H_2^{18}O austauscht (Tab. 1), so dass die Hydrierung mit $\text{Pt} \cdot \text{H}_2$ zu isotop-markiertem 2-Propanol führen sollte.

Der Versuch zeigte, dass dies nicht der Fall war (Tab. 2); nach 30tägigem Schütteln bei 80° unter völligem Ausschluss von Sauerstoff hatte der zurückgewonnene Alkohol immer noch den normalen Isotopengehalt⁷⁾.

Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen mit ^{18}O glauben wir, eine reine Dehydrierung nach b), Schema 1 (gleichzeitige Übertragung von zwei Atomen Wasserstoff vom Substrat auf den Katalysator) als Mechanismus für den Primärschritt ausschliessen zu können. Hingegen sind unsere Resultate ohne weiteres vereinbar mit der Annahme eines reinen Autoxydationsmechanismus in dem Sinne, dass das Platin zur Aktivierung des molekularen Sauerstoffs dient; eine attraktive elektronische Formulierung einer Aktivierung von Sauerstoff durch elementares Kupfer und andere Metalle bei Autoxydationen findet man z. B. in dem Aufsatz von HOCK⁸⁾. Es sei ferner darauf hingewiesen, dass es ganz kürzlich G. O. SCHENK⁹⁾ gelungen ist, das bei der durch Benzophenon photosensibilisierten Reaktion von Isopropanol mit O_2 erwartete Primärprodukt, das 2-Propyliden-hydroxyhydroperoxyd (II) als haltbares Reinpräparat zu isolieren.



Es wäre bei der Autoxydation aber auch denkbar, dass durch das Platin in erster Linie der Wasserstoff der C-H-Bindung aktiviert wird, in gewisser Analogie zu den Versuchen von GALLAGHER¹⁰⁾, der mono-olefinische Steroide mit Platin und Deuterium-Gas hydrierte und fand, dass das gesättigte Produkt mehr als zwei Atome

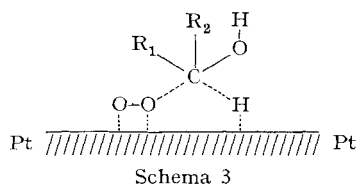
⁷⁾ Es wäre interessant, diesen Versuch mit einem optisch aktiven sekundären Alkohol zu wiederholen; es sollte keine Racemisierung eintreten.

⁸⁾ H. HOCK & H. KROFF, *Angew. Chem.* **69**, 313 (1957).

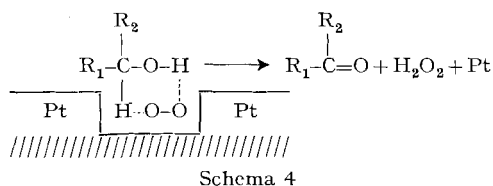
⁹⁾ G. O. SCHENK & H. D. BECKER, *Angew. Chem.* **70**, 504 (1958).

¹⁰⁾ D. K. FUKUSHIMA & T. F. GALLAGHER, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 139 (1955).

Deuterium enthält. Unter diesem Gesichtspunkt gelangt man zu besonders anschaulichen Formulierungen des Reaktionsverlaufes durch Annahme einer gleichzeitigen Aktivierung sowohl der eintretenden O_2 -Molekel als auch des austretenden H-Atoms an der Katalysator-Oberfläche, etwa nach Schema 3¹¹⁾.

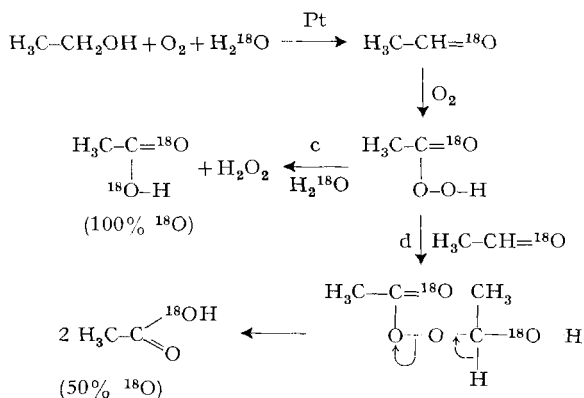


Es ist übrigens noch ungeklärt, ob der Primär-Angriff von Alkoholen durch gewisse Radikale am α -C-Atom oder an der OH-Gruppe erfolgt¹²⁾, so dass man sich den katalytischen Oxydationsvorgang möglicherweise auch noch irgendwie im Sinne von Schema 4 vorstellen könnte¹¹⁾.



Damit gelangen wir schliesslich doch wieder zu einem Dehydrierungs-Mechanismus, der nunmehr in dieser modifizierten Form mit den Resultaten der vorliegenden Isotopen-Untersuchung vereinbar wäre.

*Nachtrag zur früheren Arbeit*²⁾. Bei Behandlung von Äthanol mit Platin und Sauerstoff in $H_2^{18}O$ -haltigem Wasser entsteht Essigsäure, die 70 bis 80% des schweren Isotops aus dem Wasser aufgenommen hat. Für den damals vorgeschlagenen Reaktionsweg c) (Schema 5) verlangt jedoch die Theorie einen 100-proz. Einbau von ^{18}O .



¹¹⁾ Dabei sind ungepaarte Elektronen oder Ladungsvorzeichen an den reaktiven Zentren absichtlich weggelassen.

¹²⁾ Vgl. Ann. Reports 53, 147 (1956).

Wir hatten damals keine befriedigende Erklärung für diesen Widerspruch. Dr. C. A. BUNTON machte uns nun darauf aufmerksam, dass der als Zwischenprodukt auftretenden Peressigsäure auch noch der Reaktionsweg d) zur Verfügung steht, wobei eine zu 50% markierte Essigsäure gebildet wird. Man kann deshalb annehmen, dass es sich beim Gesamtvorgang um eine gegabelte Reaktion handelt, die nach c) und d) mit vergleichbaren Geschwindigkeiten abläuft; damit wäre die gefundene Isotopenverteilung in zufriedenstellender Weise gedeutet. Wir danken Dr. BUNTON für diesen Beitrag und auch für weitere wertvolle Diskussionen.

Experimenteller Teil

1. *Behandlung von Äthanol mit $H_2^{18}O$ in Gegenwart von Platin und Bariumcarbonat.* In ein Pyrex-Rohr gab man 600 mg Platin-Katalysator (Pt auf Kohle, 10-proz., vgl. 2)) und 87 mg reines Bariumcarbonat, ferner 4 ml Feinsprit und 4 ml $D_2^{18}O$ (mit ca. 6,4% ^{18}O , zweimal über $KMnO_4$ umdest.).

Durch Kühlen im Trockeneis-Methylenchlorid-Bad wurde der Rohrinhalt eingefroren, das Rohr auf 0,03 Torr evakuiert, mit 99,99-proz. Stickstoff gefüllt und unter Stickstoff zugeschmolzen. Das Rohr wurde auf einer Rollmaschine bei ca. 20° um die Querachse gekippt, so dass die flüssige und die feste Phase dauernd aneinander vorbeibewegt wurden; gleichzeitig lief ein Kontrollversuch mit derselben Reaktionsmischung, aber ohne Platin-Katalysator.

Nach drei Monaten wurde das Rohr geöffnet; dabei war ein Geruch nach Acetaldehyd wahrnehmbar. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat in einer 45 cm hohen, mit Drahtwendeln gefüllten Präzisionskolonne destilliert, wobei folgende Fraktionen aufgefangen wurden: 1) 0,1 ml, Sdp. 75,2–75,5°; 2) 0,5 ml, Sdp. 75,5°; 3) 1,5 ml, Sdp. 75,5°; 4) Rückstand 1,5 ml. Für die Isotopenmessung wurde Fraktion 3 verwendet. Der Kontrollversuch wurde genau gleich aufgearbeitet, und die Destillation verlief sehr ähnlich. Resultate s. Tab. 1.

Tabelle 1

Äthanol-Standard	0,221% ^{18}O	$H_2^{18}O$	6,39 % ^{18}O
Äthanol vom Hauptversuch	0,217% ^{18}O	CO_2 -Standard (Bombe)	0,209% ^{18}O
Äthanol vom Kontrollversuch	0,216% ^{18}O		

2. *Austauschversuch zwischen Aceton und $H_2^{18}O$.* In ein Pyrex-Rohr wurde eingeschmolzen: 246 mg $BaCO_3$, 10 ml Aceton («MERCK» p.a., frisch umdestilliert) und 10 ml $H_2^{18}O$ (ca. 4% ^{18}O , frei von D_2O). Die Mischung wurde 13 Tage bei 79° ± 1° gehalten. Feindestillation ergab 7,2 ml Aceton, Sdp. 53°. Ein Kontrollversuch mit $H_2^{18}O$ wurde gleichzeitig durchgeführt. Resultate der ^{18}O -Messungen vgl. Tab. 2.

Tabelle 2

Aceton-Standard	0,2% ^{18}O	$H_2^{18}O$	4,4% ^{18}O
Aceton aus $H_2^{18}O$ -Versuch	3,3% ^{18}O	(Aceton berechnet für vollständigen Austausch: 3,56% ^{18}O)	
Aceton aus Kontrolle mit $H_2^{18}O$	0,2% ^{18}O		

3. *Versuch zur reversiblen Dehydrierung von 2-Propanol in $H_2^{18}O$.* Hauptversuch. In Rohr Nr. 1 wurden 200 mg $BaCO_3$, 1,0 g Platin-Kohle-Katalysator, 10 ml Isopropylalkohol («MERCK, für Chromatographie», frisch umdest.) und 10 ml $D_2^{18}O$ (mit ca. 3% ^{18}O ; zweimal über $KMnO_4$ umdest.) eingefüllt. Nach Abkühlen im Trockeneis-Alkohol-Bad wurde das Rohr auf < 0,1 Torr ausgepumpt und dann mit reinem N_2 (99,99-proz.) gefüllt. Nach zweimaliger Wiederholung dieses Vorganges wurde das Rohr unter N_2 zugeschmolzen.

Mit Rohr Nr. 2 wurde genau gleich verfahren, aber unter Weglassung des Platinkatalysators (Kontrollversuch).

Die Röhren wurden 30 Tage bei 84° ± 0,5° auf der Maschine energisch geschüttelt. Die Reaktionsmischungen wurden ähnlich wie beim Äthylalkohol beschrieben aufgearbeitet; Filtration und Destillation gab aus jeder der beiden Röhren 7 ml Fraktion I, Sdp. 77–78°. Tab. 3 zeigt die massenspektrometrischen Resultate.

Tabelle 3

2-Propanol Standard (MERCK) .	0,231% ¹⁸ O	H ₂ ¹⁸ O	3,39% ¹⁸ O
2-Propanol aus Hauptversuch .	0,236% ¹⁸ O	CO ₂ -Standard (Bombe)	0,224% ¹⁸ O
2-Propanol aus Kontrollversuch	0,234% ¹⁸ O		

4. *Bestimmung des ¹⁸O-Gehaltes von Aceton.* Das Isotopen-Häufigkeitsverhältnis zwischen ¹⁸O und ¹⁶O im Aceton wurde direkt am Dampf der betreffenden Acetonproben mit einem Isotopenverhältnis-Massenspektrometer¹³⁾ bestimmt. Dabei wurde der Acetondampf unter einem Druck von 5 Torr in die Ionenquelle eingelassen. Zur Messung wurden die mit guter Ausbeute auftretenden CH₃CO⁺-Ionen mit den Massen 43 (¹²CH₃C¹⁶O⁺), 44 (¹³CH₃C¹⁶O⁺) und 45 (¹²CH₃C¹⁸O⁺) verwendet. Das Ion ¹³CH₃C¹⁸O⁺ mit der Masse 46 darf bei ¹⁸O-Konzentrationen von nur wenigen Prozent vernachlässigt werden. Ebenfalls wurde das Isotop ¹⁷O bei den Auswertungen nicht berücksichtigt. Somit wurde dem für die Bestimmung des ¹⁸O-Gehaltes massgebenden Isotopen-Häufigkeitsverhältnis $r = \frac{[^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]}$ das Häufigkeitsverhältnis $\frac{[45]}{[43] + [44]}$ der Massen 45, 44 und 43 gleichgesetzt. Aus dem Isotopen-Häufigkeitsverhältnis r lässt sich der ¹⁸O-Gehalt $\alpha_{18\text{O}}$ des Acetons in Atomprozenten mit der Formel

$$\alpha_{18\text{O}} = 100 r / (r + 1)$$

berechnen.

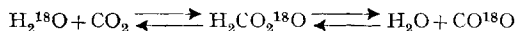
Da ein allfälliger Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium an den Methylgruppen des Acetons die Messung des Isotopen-Häufigkeitsverhältnisses $\frac{[^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]}$ verfälschen kann, wurde das für die Austauschversuche verwendete ¹⁸O-Wasser zweimal elektrolysiert und der ¹⁸O₂ mit natürlichem H₂ an einem Pt-Kontakt zu H₂¹⁸O rekombiniert. Vor der Rekombination wurde der aus der Elektrolyse mitgeschleppte Wasserdampf in einer mit Trockeneis-Aceton beschickten Kühlfalle aus dem ¹⁸O-Gas abgeschieden.

Bei der beschriebenen direkten Messung des $\frac{[^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]}$ -Häufigkeitsverhältnisses am Acetondampf wurde bei natürlichen Acetonproben immer ein ¹⁸O-Gehalt von 0,4% statt 0,2% gemessen. Da verschiedene natürliche Acetonproben immer wieder dieselbe Abweichung von 0,2% ergaben, darf dieser Betrag als Korrektursummand bei den Auswertungen der ¹⁸O-Messungen mit Acetondampf eingesetzt werden. Die in Tab. 2 angegebenen Werte sind alle mit diesem Korrektursummand von -0,2% ¹⁸O behaftet.

Um Memory-Effekte möglichst auszuschliessen, wurde das Einlaßsystem und die Ionenquelle des Massenspektrometers nach der Messung jeder Acetonprobe mehrmals mit CO₂ gespült.

5. *Bestimmung des ¹⁸O-Gehaltes von Äthanol und 2-Propanol.* Die Bestimmung des ¹⁸O-Gehaltes dieser Alkohole wurde nach der Methode von ANBAR, DOSTROVSKY, KLEIN & SAMUEL¹⁴⁾ durchgeführt.

Wie bereits erwähnt, wurden die Alkohole nach den Austauschversuchen durch Rektifizieren in einer Füllkörperkolonne weitgehend vom H₂¹⁸O abgetrennt. Da aber bereits geringe, in den Alkoholen zurückgehaltene Mengen von H₂¹⁸O die Isotopenanalysen der Alkohole verfälschen, wurden alle Alkoholproben mit natürlichem CO₂ extrahiert. Durch diese Extraktion wird wegen der Reaktion



das allfällig noch vorhandene Wasser vom ¹⁸O befreit, während der ¹⁸O-Gehalt des Alkohols unverändert bleibt.

In Fig. 1 wird die Durchführung dieser CO₂-Extraktion dargestellt.

Das 500 ml fassende Gefäss 1 enthält im Finger 2 ca. 1 ml der Alkoholprobe. Diese Probe wird mit dem Trockeneis-Aceton-Gemisch 3 gekühlt. Dann wird das Gefäss *via* Hahn 4 und Dreiweghahn 5 mit der Wasserstrahlpumpe 6 evakuiert. Nach dem Evakuieren wird das Gefäss 1 *via* Dreiweghahn 5 mit der CO₂-Bombe 7 verbunden und mit ca. 1 ata CO₂ gefüllt. Der Druck im Gefäss 1 wird vom Manometer 8 angezeigt. Damit das Gefäss 1 jeweils sicher mit reinem, natürlichem CO₂ gefüllt ist, wird diese Operation drei- bis viermal wiederholt. Dann wird der Hahn 4

¹³⁾ CONSOLIDATED-NIER Isotope-Ratio Mass Spectrometer Model 21-201.

¹⁴⁾ M. ANBAR, I. DOSTROVSKY, F. KLEIN & D. SAMUEL, J. chem. Soc. 1955, 155.

geschlossen und das Gefäß 1 während 24 Std. auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Damit der Alkohol nicht mit dem Fett des Hahns 4 in direkten Kontakt kommt, wird das Gefäß vertikal auf der Schüttelmaschine befestigt.

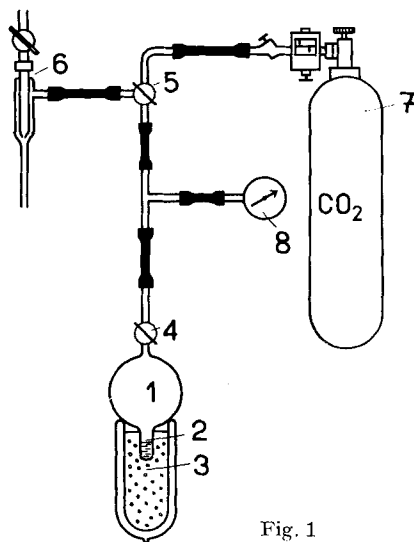


Fig. 1

Nach fünfmaligem Wiederholen dieses Prozesses (Füllen mit reinem, natürlichem CO_2 und nachträgliches Schütteln während 24 Std.) weist das in den Alkoholproben enthaltene Wasser natürlichen ^{18}O -Gehalt auf. Zur Kontrolle wurde gewöhnliches Äthanol mit einem ^{18}O -Gehalt von 0,218% mit ca. 10 Vol. % H_2^{18}O , das einen ^{18}O -Gehalt von 6% aufwies, versetzt und dann nach der beschriebenen Methode mit CO_2 extrahiert. Nach der Extraktion ergab die Isotopenanalyse des Alkohols einen ^{18}O -Gehalt von 0,219%.

Diese Arbeit wurde gefördert durch Zuwendungen aus dem *Schweiz. Nationalfonds* (an M.R.) und der *Schweiz. Kommission für Atomenergie* (an M.Th.). Wir danken den genannten Institutionen für diese Unterstützung. – Das verwendete H_2^{18}O wurde mit Hilfe von Präzisions-Destillierkolonnen gewonnen, welche im Rahmen eines Forschungsprogrammes der *SKA* entwickelt und in anderen Arbeiten beschrieben wurden¹⁵⁾.

SUMMARY

Tracer experiments are presented to demonstrate that there is no incorporation of ^{18}O from the medium into either ethanol or 2-propanol when these alcohols are treated with a platinum catalyst in H_2^{18}O for extended periods of time. It is concluded that the platinum-catalysed reaction of these alcohols with molecular oxygen does not involve reversible dehydrogenation as an initial step.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

¹⁵⁾ W. KUHN, Chem. Ing. Techn. 1957, 6; P. BAERTSCHI & W. KUHN, Techn. Rundschau 1954, Nr. 52.