

Zur Kenntnis der schwermetall-katalysierten Autoxydation von Aldehyden

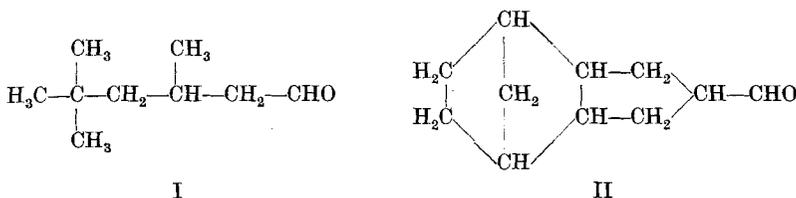
VON HEINRICH HOCK UND HEINZ KROPPF

Mit 6 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die durch Kobaltsalze und -komplexe katalysierte Autoxydation von Butanal wird im Hinblick auf den Einfluß des jeweiligen Anions auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht. Für die Autoxydation von 3.5.5-Trimethyl-hexanal und 2.5-Methylen-bicyclo-(0.3.4)-nonanaldehyd-(8) zu den entsprechenden Carbonsäuren werden optimale Reaktionsbedingungen ermittelt.

Die seit langem großtechnisch ausgeübte Autoxydation von Aldehyden zu den einschlägigen Carbonsäuren, insbesondere Essigsäure, unter Verwendung von Schwermetallverbindungen als Katalysatoren ist im Schrifttum verschiedentlich behandelt¹⁾. Im folgenden werden einige Ergebnisse der schwermetall-katalysierten Autoxydation von Butanal sowie von 3.5.5.-Trimethyl-hexanal (Isononal) (I) und 2.5-Methylen-bicyclo-(0.3.4)-nonanaldehyd-(8) (Diammonal) (II) mitgeteilt.

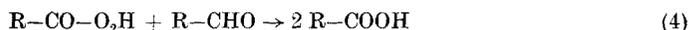
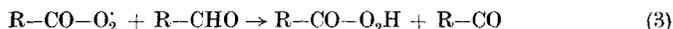
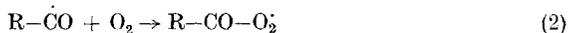


Die Autoxydation von Butanal diente zur Bestimmung der Aktivitäten verschiedener Kobaltverbindungen als Katalysatoren, während die Autoxydation von Isononal und Diammonal zur Ermittlung optimaler Bedingungen für die Herstellung der entsprechenden Carbonsäuren erfolgte. Dabei erscheint es zweckmäßig, zunächst auch über die Aldehyd-Autoxydation im allgemeinen nach dem neuerlichen Stand einiges auszuführen.

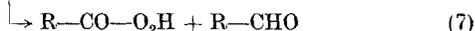
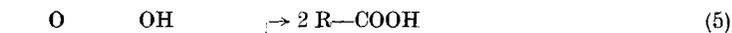
¹⁾ Vgl. u. a. die Zusammenfassung älterer Literatur bei A. SCHÖBERL in Handbuch der Katalyse (G.-M. SCHWAB), Bd. VII, 1 (Wien 1943), S. 494.

A. Allgemeines

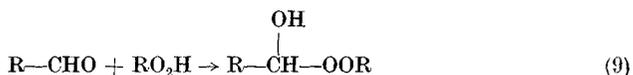
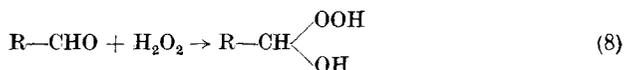
Bekanntlich verläuft der Prozeß als Radikal-Kettenreaktion unter vorgelagerter Bildung der entsprechenden Persäure²⁾ (1)–(3) ($X\cdot$ = kettenstartendes Radikal), die ihrerseits, insbesondere bei erhöhter Temperatur (50–60°) und in Gegenwart von Schwermetallverbindungen, noch nicht umgesetzten Aldehyd zur Carbonsäure oxydiert (4).



Intermediärprodukt der Carbonsäure-Bildung entsprechend (4) ist dabei ein auch als solches faßbares, kristallisiertes Persäurehalb-acetal (III)³⁾, das je nach den Reaktionsbedingungen in dreierlei Weise aufspalten kann: entweder nach (5) in zwei Moleküle Carbonsäure oder nach (6) in Carbonsäureanhydrid und Wasser oder schließlich nach (7), rückläufig, in Persäure und Aldehyd, eine Reaktion, die neuerdings zur technischen Herstellung von Peressigsäure Bedeutung erlangt hat⁴⁾.



Diese Acetalisierung von Aldehyden mit Persäuren ist völlig analog den entsprechenden Reaktionen mit Wasserstoffperoxyd zu α -Hydroxyhydroperoxyden und mit Hydroperoxyden zu Hydroxy-dialkylperoxyden⁵⁾.



Es sei schließlich erwähnt, daß die Reaktion von Persäuren mit Aldehyden unter Umständen auch zu Ameisensäureestern führt (10)⁶⁾,

²⁾ Vgl. W. A. WATERS, The chemistry of free radicals (Oxford 1948), S. 239ff.

³⁾ H. LÖSCH, P. B. 52007, S. 23, 101. Office of Technical Service, U.S. Dept. of Commerce, Washington D. C.; DRP. 730116 v. 19. 3. 1943 von A. WACKER (Erfinder: A. KRUG u. J. SIXT).

⁴⁾ B. PHILLIPS, F. C. FOSTICK u. P. S. STARCHER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5982 (1957); Union Carbide Chemicals Co., A. P. 2804473 v. 25. 11. 1953.

⁵⁾ A. RIECHE, Ang. Chem. **70**, 251 (1958).

⁶⁾ Vgl. G. O. SCHENCK in Naturforsch. Med. Dtschld. 1939–1946, Bd. 73, II, S. 207.

was weitgehend der Säurespaltung der Hydroperoxyde sowie der Um-lagerung von Hydroperoxydestern entspricht⁷⁾.



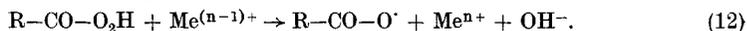
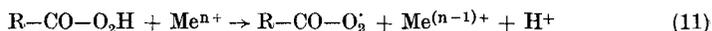
Im Falle der technisch wichtigen Autoxydation von Acetaldehyd kann also als Reaktionsprodukt Essigsäure oder Acetanhydrid (im Gemisch mit Essigsäure) oder Peressigsäure erhalten werden.

Die Oxydation zu Essigsäure erfolgt bei etwa 50–60° und 2–2,5 atü. Als Katalysator wird zumeist Manganacetat verwendet⁸⁾.

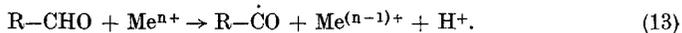
Die Herstellung von Acetanhydrid (neben Essigsäure) erfolgt mit Kobalt-Kupferacetat bzw. vorzugsweise den entsprechenden Naphthenaten⁹⁾ als Katalysator, der in Essigester, Essigsäurepropylester, Aceton oder höheren Ketonen gelöst ist. Die Reaktionstemperatur beträgt 50°, der Druck rund 4 atü, der Anteil an Acetanhydrid bis zu 60%⁸⁾.

Zur Gewinnung von Peressigsäure wird der Acetaldehyd zunächst bei 0° und in Gegenwart von rund 0,01% Kobaltacetat zum Persäurehalbacetal III (R = CH₃) oxydiert und dieses thermisch in Peressigsäure und Acetaldehyd gespalten⁴⁾. Peressigsäure hat unter anderem Bedeutung für die Oxydation von Olefinen zu Epoxyden¹⁰⁾.

Ebenso wie bei den Kohlenwasserstoffen¹¹⁾ wirken allem nach auch bei der Autoxydation der Aldehyde Schwermetallverbindungen als Sekundärkatalysatoren, d. h. sie zersetzen die primäre Hydroperoxy-Verbindung, hier die Persäure, unter Bildung kettenstartender Radikale (11)–(12).



Andererseits konnten C. E. H. BAWN und Mitarbeiter¹²⁾ zeigen, daß in Gegenwart von Kobalt-, Kupfer- und Mangansalzen die Initialreaktion, d. h. der Kettenstart bei Abwesenheit von Persäure, eine direkte Elektronen-Übertragung zwischen Aldehyd und Schwermetallion ist (13).



Kobalt- und Manganverbindungen reagieren hierbei nicht aus dem zweiwertigen, sondern aus dem dreiwertigen Zustand. Vor Beginn der Aldehyd-Autoxydation werden also die Schwermetallionen oxydiert.

⁷⁾ Vgl. H. HOCK u. H. KROFF, Ang. Chem. **69**, 313 (1957).

⁸⁾ Vgl. WINNACKER-WEINGAERTNER, Chem. Techn. Bd. IV, S. 659; AG für Stickstoffdünger DRP 694699.

⁹⁾ AG für Stickstoffdünger EP 679662 v. 10. 2. 1950.

¹⁰⁾ Vgl. R. CRLEGEE in Houben-Weyl, Meth. org. Chem. Bd. VIII, S. 68 (Stuttgart 1952).

¹¹⁾ W. KERN u. H. WILLERSINN, Ang. Chem. **67**, 551 (1955).

¹²⁾ Vgl. C. E. H. BAWN u. D. P. MORAN, J. Inst. Petroleum **44**, 290 (1958).

B. Butanal

Butanal wurde unter Ermittlung der Sauerstoff-Aufnahme in einer Schüttelapparatur (s. experimenteller Teil) im Temperaturbereich von 45–65° und bei Atmosphärendruck autoxydiert. Verwendet wurden jeweils 10 mMol Aldehyd (720 mg) in 75 cm³ Nonan; die Katalysatormenge betrug 0,1 mMol. Die verwendeten Kobaltverbindungen waren,

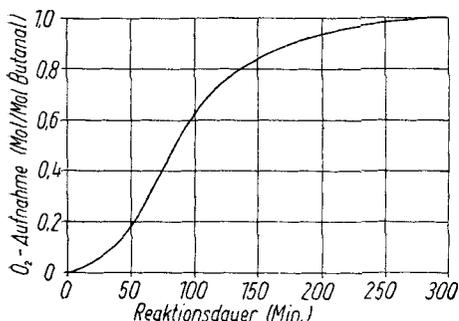


Abb. 1. Autoxydation von Butanal. Sauerstoff-Aufnahme mit der Reaktionsdauer. Butanal: 10 mMol in 75 cm³ Nonan; Temperatur: 65°; Druck: 710 mm

mit Ausnahme des Phthalocyanins, im Nonan gelöst; jedoch ging das Phthalocyanin bei Beginn der Autoxydationen unter Braunfärbung ebenfalls in Lösung¹³⁾. Auch bei den sonstigen Kobaltverbindungen schlug die Farbe der Lösung zu Beginn der Autoxydationen nach Braun um, d. h. das Kobaltion wurde auch hier zunächst in die dreiwertige Stufe übergeführt.

Der Verlauf der Sauerstoff-Aufnahme mit der Reaktionsdauer ist für die unkatalysierte

Autoxydation (65°) aus Abb. 1, für die katalysierten Autoxydationen (45–65°) aus Abb. 2 ersichtlich.

Danach ist eine Induktionsperiode nur bei Verwendung von Kobaltresinat als Katalysator zu beobachten. In den sonstigen Fällen setzt die Sauerstoff-Aufnahme sofort ein, was sich, zusammen mit dem erwähnten Wertigkeitswechsel des Kobaltions, in der Weise deuten läßt, daß als Initialreaktion entsprechend den Anschauungen von C. E. H. BAWN¹²⁾ eine Dehydrierung des Aldehyds durch das Kobalt(III)-ion erfolgt.

Hinsichtlich des Verlaufs der Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zunächst zu (autokatalytischer Bereich), durchläuft einen Bereich konstanter, maximaler Geschwindigkeit und sinkt schließlich wieder ab (z. B. Co-resinat).

2. Die Autoxydation setzt sofort mit konstanter, maximaler Geschwindigkeit ein, die nach einiger Zeit ebenfalls absinkt (z. B. Co-p-toluylat).

¹³⁾ Vgl. A. H. COOK, J. chem. Soc. (London) **1938**, 1774; H. KROPP, Liebigs Ann. Chem. **637**, 73 (1960).

Im allgemeinen ist, bei gegebenem Katalysator, bei niederen Temperaturen ein Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit nach 1, bei höheren nach 2 zu beobachten.

Wie aus Abb. 2 schließlich noch ersichtlich, betrug nach Beendigung der Autoxydationen das molare Verhältnis von aufgenommenem Sauerstoff zu Aldehyd fast durchweg rund 0,85 bis 0,95:1. Danach müßte überraschenderweise in Ausbeuten von rund 70–90% Butyropersäure entstanden sein. Eine jodometrische Bestimmung der Persäure war jedoch nicht möglich, da der Gehalt an aktivem Sauerstoff beim Stehen der Autoxydationslösungen unter Gasentwicklung äußerst rasch abnahm. Offenbar wird also unter den von uns gewählten Bedingungen der Autoxydation die Zersetzung der Persäure durch Schwermetallion sowie die Reaktion der Persäure mit noch nicht umgesetztem Aldehyd zur Endstufe der Carbonsäure weitgehend unterdrückt; letzteres wohl infolge des Vorliegens sehr verdünnter Lösungen (rund 1proz.). Ausnahmen wurden lediglich bei Verwendung von Kobalt-acetylaceton (bei 65°) sowie von Kobalt-8-oxychinolin beobachtet.

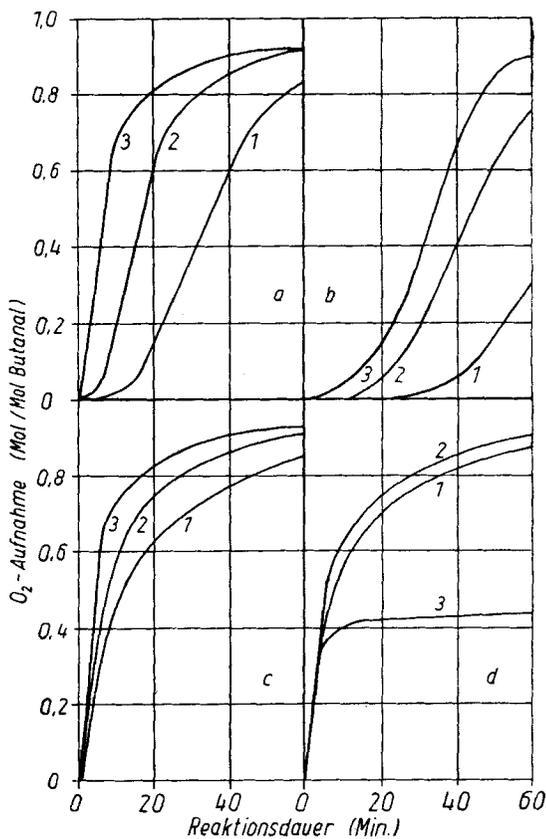


Abb. 2. Kobalt-katalysierte Autoxydation von Butanal. Sauerstoff-Aufnahme mit der Reaktionsdauer. Butanal: 10 mMol in 75 cm³ Nonan; Katalysator: 0,1 mMol; Temperatur 45° (1), 55° (2), 65° (3); Druck: 710 mm. a) Co-acetat · H₂O, b) Co-resinat, c) Co-p-toluylat. d) Co-acetyl-aceton

Die aus Abb. 1 und 2 ermittelten maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten $R_{G_{max}}$ (mit Ausnahme von Co-acetylaceton und -8-oxychinolin) sind in Tab. 1 wiedergegeben. Sie gehorchen gut der ARRHENIUSschen

Beziehung (s. Abb. 3); die Bruttoaktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren sind ebenfalls aus Tab. 1 ersichtlich.

Die Autoxydationsgeschwindigkeit wird also durch das jeweilige Anion bzw. den Liganden des Kobaltkatalysators stark beeinflusst. Entsprechendes hatten wir bereits vordem, bei der Autoxydation von p-Xylol, also eines Kohlenwasserstoffs, zu p-Tolylsäure ebenfalls unter Verwendung verschiedener Kobaltverbindungen als Katalysatoren bemerkt¹⁴⁾. Eine derartige Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit war insofern zu erwarten, als in nicht ionisierendem Medium nicht nur die verwendeten Komplexe, sondern auch die Salze praktisch undissoziiert sind. Die katalytischen Aktivitäten der Kobaltverbindungen sollten daher abhängig sein von der elektronischen Wechselwirkung zwischen Kation und Anion sowie vom sterischen Aufbau des Moleküls.

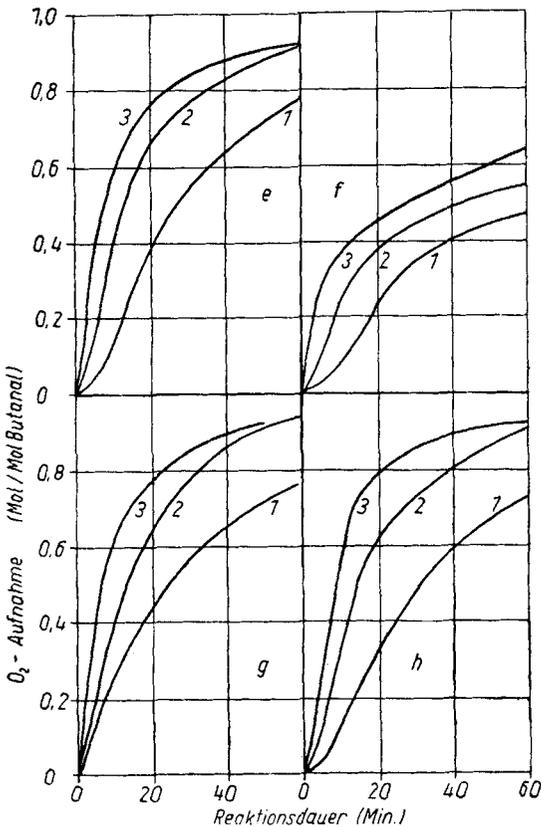


Abb. 2. Kobalt-katalysierte Autoxydation von Butanal. Sauerstoff-Aufnahme mit der Reaktionsdauer. Butanal: 10 mMol in 75 ccm Nonan; Katalysator: 0,1 mMol; Temperatur: 45° (1), 55° (2), 65° (3); Druck: 710 mm. e) Co-alizarin, f) Co-8-oxychinolin, g) Co- α -nitroso- β -naphthol, h) Co-phthalocyanin

Es wurden jedoch hier für die maximale Reaktionsgeschwindigkeit, die Bruttoaktivierungsenergie und den Häufigkeitsfaktor annähernd die gleichen Werte erhalten wie bei Verwendung von Kobaltacetat, so daß ein derartiger Einfluß ebenfalls vernachlässigt werden kann.

¹⁴⁾ H. HOCK u. H. KROPP, J. prakt. Chem. (4) 9, 173 (1959).

Tabelle 1

Kobalt-katalysierte Autoxydation von Butanal. Maximale Reaktionsgeschwindigkeiten, Bruttoaktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren

Co-Verbindung	RG _{max} (mMol O ₂ /Mol·Min.)			ΔE [kcal/Mol]	α
	45°	55°	65°		
—			9,0		
Acetat	22,2	40,3	71,2	12,5	9,12 · 10 ⁹
Resinat	14,5	20,8	29,1	7,4	1,79 · 10 ⁶
p-Toluylat	51,6	75,1	109,7	7,8	1,20 · 10 ⁷
Alizarin	25,1	44,9	78,9	12,2	6,02 · 10 ⁹
α-Nitroso-β-naphthol	25,0	46,6	84,4	12,9	1,73 · 10 ¹⁰
Phthalocyanin	21,0	35,8	59,2	11,0	8,37 · 10 ⁸

Entsprechend dem sterischen Aufbau der Kobaltverbindungen lassen sich hinsichtlich der Bruttoaktivierungsenergien zwei Gruppen unterscheiden. Zur ersten (ΔE = 11–13 kcal/Mol) gehören die Komplexe sowie das wasserhaltige Acetat, zur zweiten (ΔE rund 7,5 kcal/Mol) das wasserfreie Resinat und p-Toluylat. Die zur Katalyse notwendige Einlagerung des Reaktionspartners in die Koordinationssphäre des Kobaltions scheint also bei deren vierfacher Besetzung eine größere Aktivierungsenergie zu erfordern, als bei nur zweifacher Besetzung. In Übereinstimmung mit diesen Vorstellungen liegen die Häufigkeitsfaktoren bei der zweiten Gruppe wesentlich niedriger – etwa 3 Zehnerpotenzen – als bei der ersten, d. h. die Stoßausbeute ist hier stärker von der Stoßrichtung abhängig.

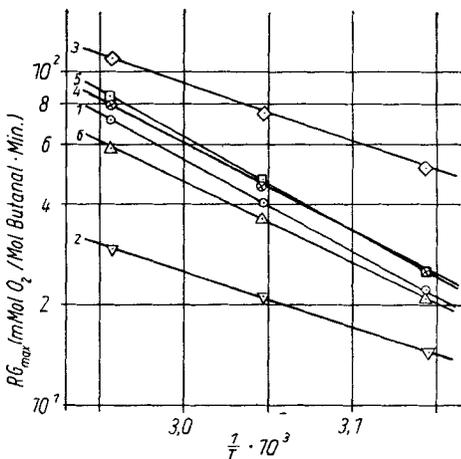


Abb. 3. Kobalt-katalysierte Autoxydation von Butanal. Log RG_{max} gegen $\frac{1}{T}$; Katalysator Co-acetat (1), Co-resinat (2), Co-p-toluylat (3), Co-alizarin (4), Co-α-nitroso-β-naphthol (5), Co-phthalocyanin (6)

Dieser Zusammenhang, letztlich zwischen Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie, entspricht also dem bei heterogen katalysierten Reaktionen aufgefundenen sogenannten Kompensationseffekt¹⁵⁾ und ist aus Abb. 4 ersichtlich.

¹⁵⁾ Vgl. E. CREMER, *Advances in Catalyses*, Vol. VII, S. 75–91 (1956).

C. Isononal

Die Autoxydation von Isononal erfolgte mit dem unverdünnten Aldehyd in einer Rührapparatur unter Durchleiten von Sauerstoff (s. experimenteller Teil). Als Katalysatoren wurden Kobaltacetat und Mangannaphthenat verwendet. Letzteres, da, wie erwähnt, bei

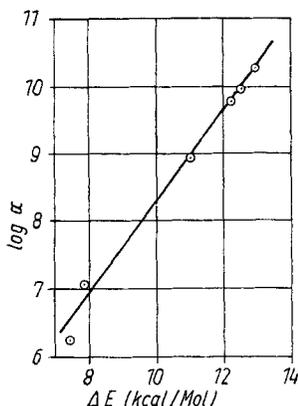


Abb. 4. Kobalt-katalysierte Autoxydation von Butanal. Zusammenhang zwischen Bruttoaktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor (Kompensationseffekt). Katalysator: Co-acetat (1), Co-resinat (2), Co-p-toluylat (3), Co-alizarin (4), Co- α -nitroso- β -naphthol (5), Co-phthalocyanin (6)

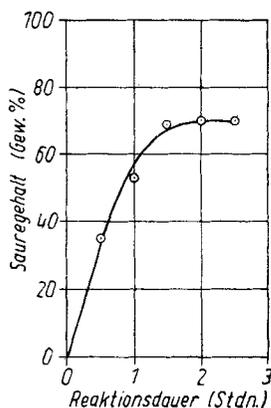


Abb. 5. Kobaltacetat-katalysierte Autoxydation von Isononal. Carbonsäuregehalt mit der Reaktionsdauer. Isononal: 0,2 Mol; Co-acetat: 0,2 mMol; O₂-Durchleitgeschwindigkeit: 10 Liter/Stunde; Temperatur: 90°; Druck: 710 mm

der technischen Essigsäure-Herstellung durch Autoxydation von Acetaldehyd ein Mangankatalysator verwendet wird⁸). Die genannten Salze waren nur zum Teil im Aldehyd gelöst.

Die Zunahme des Säuregehaltes mit der Reaktionsdauer bei Verwendung von Kobaltacetat (90°) ist aus Abb. 5 ersichtlich. Er blieb also nach rund 1,5 Stunden mit rund 70 Gew.-% konstant. Die restlichen 30% mußten daher in Form sonstiger Reaktionsprodukte, wahrscheinlich des Carbonsäureanhydrids, vorliegen.

Bei der präparativen Aufarbeitung wurden als Autoxydationsprodukte 2.4.4-Trimethyl-pentancarbonsäure (Isononansäure) (Sdp.₁₀ 121°) und das entsprechende Anhydrid (Sdp.₁ 122°) isoliert. Daneben wurden noch geringe Mengen eines Destillationsrückstandes (rund 3%) erhalten, die jedoch nicht näher untersucht wurden. Die Ergebnisse im

einzelnen sind in Tab. 2 wiedergegeben, wobei der erwähnte Rückstand nicht berücksichtigt wurde.

Mangannaphthenat erwies sich also, wohl infolge größerer Löslichkeit, als wesentlich aktiver als Kobaltacetat, wobei der Anteil des Carbonsäureanhydrids am Gesamtumsatz etwas höher war. Dies ist insofern überraschend, als, wie bereits mehrfach erwähnt, bei der technischen Autoxydation von Acetaldehyd in Richtung Essigsäure ein Mangan-katalysator, in Richtung Acetahydrid dagegen ein Kupfer-Kobalt-katalysator verwendet wird⁸⁾. Die Entstehung des Carbonsäureanhydrids ließ sich, in Gegensatz zu Literaturangaben⁹⁾, durch Herabsetzen der Reaktionstemperatur weitgehend unterdrücken. Dies ist auf die gegenüber der Acetaldehyd-Autoxydation andersartigen Reaktionsbedingungen zurückzuführen; denn der durchgeleitete Sauerstoff führte, insbesondere bei höheren Temperaturen, das Reaktionswasser fortlaufend ab.

Tabelle 2
Schwermetall-katalysierte Autoxydation von Isononal

	Katalysator (1 mMol/Mol Isononal)				
	Mn-naphthenat		Co-acetat		
Isononal, Mol.	0,2	0,2	0,2	0,5	1,0
O ₂ , Liter/Stunde	10	10	10	25	15
Temperatur, °C.	60	75	90	90	90
Dauer, Stunden	0,5	0,5	0,5	1,0	3,0
Isononal zurück, %	16,8	13,2	8,2	25,5	26,2
Isononansäure, % d. Th.	70,2	72,5	75,6	56,2	55,8
Säureanhydrid, % d. Th.	5,7	8,1	9,4	5,1	5,7
Gesamtumsatz, % d. Th.	75,9	80,6	85,0	61,2	61,5
Säureanteil, Mol %	92,5	89,9	88,9	91,7	90,7

Isononansäureanhydrid, das auch durch Umanhydridisierung mit Acetanhydrid hergestellt wurde, erwies sich gegenüber Alkalien überraschend stabil. Durch siedende 0,1 n methanolische Natronlauge, d. h. unter den Bedingungen zur Bestimmung der konventionellen Verseifungszahl¹⁶⁾, wurde es nicht verseift, erst durch etwa 5stündiges Erhitzen mit 0,1 n glykolischer Natronlauge auf 180°.

Dagegen verlief die saure Verseifung des Anhydrids, die für präparative Zwecke an sich ja wesentlich geeigneter ist, glatt, wie die in

¹⁶⁾ C. ZERBE, Mineralöle und verwandte Produkte (Springer-Verlag 1952) S. 183–187.

Abb. 6 und Tab. 3 wiedergegebenen Ergebnisse unter Verwendung von 2 n Salzsäure zeigen. Mit 2 n Schwefelsäure wurden gleiche Werte erhalten.

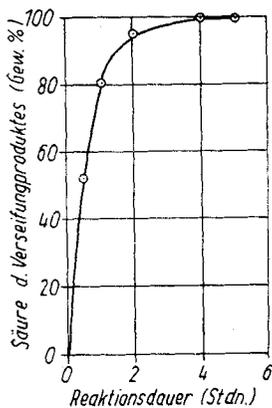


Abb. 6. Verseifung von Isononansäureanhydrid mit 2 n Salzsäure. Abhängigkeit der Ausbeute an Isononansäure von der Verseifungsdauer. Anhydrid: 5 g; 2 n Salzsäure: 100 cm³; Temperatur: 90°

Tabelle 3

Verseifung von Isononansäureanhydrid mit 2 n Salzsäure. Abhängigkeit der Ausbeute an Isononansäure vom Verhältnis Anhydrid: Salzsäure. Temperatur: 90°; Dauer: 4 Stunden

Anhydrid: Salzsäure g: cm ³	Säuregehalt des verseiften Produktes, Gew. %
1: 20	99,5
1: 10	98,1
1: 5	99,0
1: 2,5	98,8
1: 1,25	99,0

D. Diammonal

Die Autoxydation von Diammonal erfolgte, wie beim Isononal, mit dem unverdünnten Aldehyd in einer Rührapparatur unter Durchleiten von Sauerstoff (s. experimenteller Teil). Als Katalysatoren wurden ebenfalls Kobaltacetat und Mangannaphthenat verwendet.

Autoxydationsprodukte waren die entsprechende Carbonsäure, 2,5-Methylen-bicyclo-(0.3.4)-nonancarbonsäure-(8) (Sdp._{0,03} 93°), sowie das Säureanhydrid (Sdp._{0,002} 130°). Daneben isolierten wir noch, zum Teil in beträchtlichen Mengen, 2,5-Methylen-bicyclo-(0.3.4)-nonan (Schmp. 76°). Obschon die Decarboxylierung von Carbonsäuren zumeist leichter stattfindet als die Decarbonylierung von Aldehyden, ist hier die Entstehung des Kohlenwasserstoffs auf dem zweiten Wege wahrscheinlicher, da bei der Destillation der Carbonsäure bei einer Badtemperatur von rund 105° und des Carbonsäureanhydrids bei einer solchen von rund 145° keine Decarboxylierung beobachtet werden konnte. Demgegenüber betrug die Autoxydationstemperatur fast durchweg 70°. Die Ergebnisse im einzelnen sind in Tab. 4 wiedergegeben.

Insgesamt gesehen wurde also Diammonal wesentlich langsamer autoxydiert als Isononal, wobei sich Mangannaphthenat ebenfalls als aktiver erwies. Die Entstehung des Carbonsäureanhydrids wurde hier jedoch in Gegenwart von Mangannaphthenat stark zurückgedrängt. Bezüglich des Einflusses der Reaktionstemperatur auf den Carbonsäureanhydridanteil bestätigen die Ergebnisse die beim Isononal gege-

Tabelle 4
Schwermetall-katalysierte Autoxydation von Diammonal.
Diammonal: 0,2 Mol; O₂: 10 Liter/Stunde

	Mn-naphthenat			Co-acetat		
Katalysator, mMol	0,2	0,2	0,5	0,2	1,0	1,0
Temperatur, °C	40	70	70	70	70	70
Dauer, Stunden	2,5	0,5	0,5	1	1	2
Diammonal, %	44,3	40,2	29,3	45,1	33,8	13,2
Carbonsäure, % d. Th.	46,0	41,0	50,1	32,4	43,1	46,1
Säureanhydrid, % d. Th.	2,5	5,2	5,7	10,0	10,5	21,0
Kohlenwasserstoff, % d. Th.	1,9	9,1	10,9	5,2	9,4	13,6
Gesamtumsatz, % d. Th.	50,4	55,3	66,7	47,6	63,0	80,7
Carbonsäureanteil, Mol %	91,2	74,1	76,2	68,1	68,3	57,1
Anhydridanteil, Mol %	4,9	9,4	8,5	21,0	16,7	26,0
KW-Anteil, Mol %	3,8	16,5	15,3	10,9	15,0	16,9

bene Erklärung insofern, als (in Gegenwart von Kobaltacetat) bei verdoppelter Versuchsdauer – und damit weitergehender Abführung des Reaktionswassers – die Ausbeute an Carbonsäureanhydrid etwa verdoppelt wird, während die an Carbonsäure nur unwesentlich ansteigt. – Die Bildung des Kohlenwasserstoffs ließ sich nur durch Herabsetzen der Reaktionstemperatur unterdrücken.

Bei der Darstellung des Säureanhydrids aus der Carbonsäure durch Umanhydridisierung mit Acetanhydrid, zu Vergleichszwecken, entstand übrigens nebenbei eine gewisse Menge des gemischten Säureanhydrids (Sdp_{0,01} 50°).

E. Experimentelles

Autoxydation von Butanal. Die Autoxydationsapparatur bestand aus mehreren 150 cm³-Birnenkolben, die mit je einer 1-Liter-Sauerstoffbürette verbunden waren und in einem thermostatierten Heizbad geschüttelt wurden (Frequenz 120/Min.). Zur Autoxydation wurde der unter Stickstoff frisch destillierte Aldehyd sowie das Nonan in die Kolben eingefüllt, unter Stickstoff aufgeheizt, nach Zugabe des Katalysators der Stickstoff durch Sauerstoff verdrängt und schließlich nach Verbindung mit den Gasbüretten der Schüttelmotor eingeschaltet.

Die in Abb. 1 und 2 sowie Tab. 1 angegebenen Werte sind Mittelwerte aus je zwei Parallelversuchen, die um höchstens ± 2% differierten.

Autoxydation von Isononal. Die Autoxydationen erfolgten in einem Rundkolben unter Rühren und Durchleiten von Sauerstoff. Zur Aufarbeitung wurde unter Stickstoff destilliert.

2.4.4-Trimethyl-pentancarbonsäure (Isononansäure) Sdp.₁₀ 121°.

$C_9H_{18}O_2$ (158,2) ber.: C 68,31; H 11,47;

gef.: C 68,30; H 11,64. Mol-Gew. 282 (Benzol). Äquival.-Gew. 156,8.

Der wesentlich zu hohe (fast doppelte) Wert des Molgewichtes ist wohl auf eine weitgehende Assoziation zurückzuführen.

2.4.4-Trimethyl-pentancarbonsäureanhydrid. 0,2 Mol (31,6 g) Isononansäure und 0,5 Mol (50,1 g) Acetanhydrid wurden 2 Stunden unter Rückfluß gekocht und sodann aus dem Reaktionsgemisch Essigsäure und überschüssiges Acetanhydrid über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Spd.₁ 122°. Ausbeute 27,5 g, entspr. 92,1% d. Th.

$C_{18}H_{34}O_3$ (298,5) ber.: C 72,44; H 11,48;

gef.: C 71,91; H 11,46. Mol-Gew. 274,5 (Benzol).

Verseifung von Isononansäureanhydrid. 1. Jeweils 5 g Isononansäureanhydrid wurden mit 100 cm³ 2n HCl unter kräftigem Rühren über wechselnde Zeiten auf 90° erhitzt. Sodann wurde nach Abkühlen ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet, der Äther abgedampft und im Rückstand der Säuregehalt ermittelt.

2. Die in Tab. 3 angegebenen Gemische aus Isononansäureanhydrid und 2n HCl wurden 4 Stunden unter kräftigem Rühren auf 90° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben.

2.4.4-Trimethyl-pentancarbonsäurechlorid. In 0,3 Mol (47,4 g) Isononansäure wurden unter Rühren bei 80° 0,5 Mol (60,0 g) Thionylchlorid eingetropt und noch 1 Stunde erhitzt. Anschließend wurde destillativ aufgearbeitet. Sdp.₂₂ 80°. Ausbeute 43,9 g, entspr. 83,0 d. Th.

$C_9H_{17}OCl$ (176,7) ber.: C 61,18; H 9,70;

gef.: C 61,24; H 9,68. Mol-Gew. 178,7 (Benzol).

2.4.4-Trimethyl-pentancarbonsäuremethylester. 0,1 Mol (17,6 g) Isononansäurechlorid wurden in 50 cm³ siedendes Methanol eingetropt und das Reaktionsgemisch nach weiterem 30minütigem Sieden destilliert. Sdp.₁₄ 70°. Ausbeute 15,8 g, entspr. 91,6% d. Th.

$C_{10}H_{20}O_2$ (172,3) ber.: C 69,72; H 11,70;

gef.: C 69,83; H 11,69. Mol-Gew. 171,5 (Benzol).

Autoxydation von Diammonal. Die Autoxydationen erfolgten wie beim Isononal. Zur Aufarbeitung wurde zunächst der Kohlenwasserstoff heraussublimiert und anschließend unter Stickstoff im Vakuum destilliert.

2.5-Methylen-bicyclo-(0.3.4)-nonan. Schmp. 76° (Lit. ¹⁷⁾ 77°), subliniert bei etwa 50°/10 Torr.

$C_{10}H_{16}$ (136,2) ber.: C 88,16; H 11,84;

gef.: C 88,84; H 11,57. Mol-Gew. 137 (Benzol).

2.5-Methylen-bicyclo-(0.3.4)-nonancarbonsäure-(8). Sdp._{0,03} 93°.

$C_{11}H_{16}O_2$ (180,2) ber.: C 73,29; H 8,95;

gef.: C 72,76; H 8,49. Mol.-Gew. 320 (Benzol), Äquival.-Gew. 179,5

¹⁷⁾ BEILSTEIN, Handb. d. org. Chem. E II 5, S. 109.

2.5-Methylen-bicyclo-(0.3.4)-nonancarbonsäure(8)-anhydrid. Sdp._{0,002} 130°.

$C_{22}H_{30}O_3$ (342,5) ber.: C 77,15; H 8,83;
gef. C 77,43; H 8,78. Mol-Gew. 331 (Benzol).

Essigsäure-2.5-methylen-bicyclo-(0.3.4)-nonancarbonsäure-(8)-anhydrid. Sdp._{0,01} 50°.

$C_{13}H_{18}O_3$ (222,2) ber.: C 70,25; H 8,16;
gef.: C 70,15; H 8,05. Mol-Gew. 220 (Benzol).

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie für die Bereitstellung einer Beihilfe.

Clausthal, Institut für Brennstoffchemie der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Februar 1961.