

Über einen Hinweis betreffend Autoxydation von Acetaldehyd und Benzaldehyd

Von
E. Abel*

(Eingelangt am 29. Mai 1956)

Es wird darauf hingewiesen, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen Autoxydation von Acetaldehyd und Benzaldehyd Geschwindigkeitsmerkmale aufweist, die den Merkmalen bei Autoxydation anorganischer Systeme analog sind.

Die nachstehenden Ausführungen behandeln keineswegs die vielfach studierten¹ Mechanismen der Autoxydation von Acetaldehyd und Benzaldehyd; sie verweisen lediglich auf ein allfälliges Detail der bezüglichen Mechanismen, dessen Auftreten beachtenswert ist.

Dieses Detail betrifft den Weg, auf welchem unter Umständen Sauerstoff in die Autoxydation der genannten Aldehyde unabhängig von deren speziellen Chemismen einzugreifen scheint; es ist der Weg gleichsam der Zuhilfenahme „anorganischen Geschehens“ seitens der organischen Systeme, und dieser Weg ist gangbar dank der Sachlage, daß vollkommene Freiheit der betreffenden Versuchsobjekte von Schwermetall wohl nur dann in Frage kommt, wenn diesbezügliche Bestrebungen auf dieses — nicht leicht erreichbare — Ziel direkt gerichtet sind. Für Benzaldehyd ist dies

* Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

¹ Abgesehen von älteren Literaturstellen (*A. Baeyer, H. Wieland*) in neuerer Zeit: *M. Ya. Kagan* und *G. D. Lyubarskii*, *J. Physic. Chem.* **39**, 837 (1935). — *G. Wittig* und Mitarbeiter, *Ann. Chem.* **546**, 142 (1941); **558**, 201, 207 (1947); *Angew. Chem.* **60**, 169 (1948). — *H. Jockusch*, *Angew. Chem.* **61**, 318 (1949); *Chemiker-Ztg.* **80**, 241 (1956). — *C. E. H. Bawn* und Mitarbeiter, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 721 (1951); *Discussions Faraday Soc.* **14**, 181 (1953). — *W. A. Waters* und Mitarbeiter, *J. Chem. Soc. London* **1951**, 812; **1952**, 2420, 2427, 2432; **1954**, 580; **1956**, 879. — *E. Briner* und Mitarbeiter, *C. r. acad. sci.*, Paris **238**, 539 (1954); *Helv. Chim. Acta* **37**, 345, 626 (1954). — *M. F. R. Mulcahy* und *I. C. Watt*, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **216**, 10, 30 (1953); *J. Chem. Soc. London* **1954**, 2971. — *G.-M. Schwab* und *M. Strohmeyer*, *Z. physik. Chem. Neue Folge*, **7**, 132 (1956).

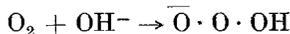
bekanntlich *R. Kuhn* und *K. Meyer*² gelungen; durch wiederholte Vakuumdestillation in CO₂-Atmosphäre und anschließende fraktionierte Kristallisation erhielten sie schließlich ein Produkt, das sich nicht mehr autoxydierte; die Autoren fassen ihre Ergebnisse dahin zusammen, daß „Bildung von Benzoesäure aus Benzaldehyd an der Luft eine Schwermetallkatalyse darstellt“.

Diese Folgerung hat von entgegengesetzter Seite eine Stütze gefunden. In einer Arbeit über den „Einfluß von Alkali bei der Oxydation der Aldehyde durch gasförmigen Sauerstoff“, die, in einer etwas abliegenden Zeitschrift publiziert, wenig bekanntgeworden zu sein scheint, berichten die Verfasser, *W. Poethke* und *E. Andriess*³, über Autoxydation von Acetaldehyd und von Benzaldehyd in einer Versuchsanordnung, die sozusagen eine beabsichtigte grobe Nachahmung darstellt der sonst verborgenen Katalyse durch spurenweise anwesende Ionen, entstammend unbeabsichtigter Gegenwart von Spuren Schwermetallsalz.

Die genannten Autoren unterwarfen wäßrige Lösungen von Acetaldehyd und wäßrige Suspensionen von Benzaldehyd (gelegentlich auch wäßrig-isopropylalkoholische Lösungen des letzteren Aldehyds) durch Einleiten von Sauerstoff der Autoxydation, vielfach in Gegenwart feinverteilten Palladiums, und zeigten, daß mit steigender Alkaleszenz der Substrate die Geschwindigkeit der Autoxydation stark zunimmt. Ein Auszug aus den umfänglichen experimentellen Daten ist in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 enthalten.

Irgendeine Theorie wird seitens der Autoren nicht gegeben. Ich selbst möchte nicht daran zweifeln, daß hier derselbe primäre Autoxydationsmechanismus wirksam ist, dessen Bewährung für anorganische Systeme wohl angenommen werden darf: dem Eingriff oxydierenden Sauerstoffs vorausgehende Elektronbeladung des O₂-Moleküls unter Zusammenschluß mit dem Elektronsender, im vorliegenden Falle mit elektronberaubtem OH⁻-Ion, dem OH-Radikal.

Die außerordentliche Autoxydationsbeschleunigung durch OH⁻-Ion in Gegenwart von Pd dürfte wohl auf der Erleichterung beruhen, die der electron transfer



durch das (feinverteilte) Metall Palladium erfährt, gemäß dem vor einiger Zeit entwickelten Mechanismus: Abgabe des OH⁻-Elektrons an das Metall und aus dessen Elektronenvorrat Aufnahme eines Elektrons seitens des O₂-Moleküls.

² Naturwiss. 16, 1028 (1928).

³ Die Pharmacie 5, 61 (1950); siehe auch *W. Poethke* [ebenda 4, 214 (1949)], Beobachtungen über Beschleunigung der Autoxydation von Glukose in Gegenwart von Alkali.

Tabelle I. Autoxydation von Acetaldehyd
 Wäßrige Lösung; $(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,40$ m. 50 cem; Sauerstoffbedarf $\text{CH}_3\text{COH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$: 244,3 cem (25°C ; 760 mm).
 Durchschnittliche Werte von Temperatur und Druck: 21°C ; 754 mm

Nr.	Katalysator	Versuchs- anordnung ⁴	Zeitlicher Fortschritt der Autoxydation										$\left(\frac{\text{cem O}_2}{\text{pro Minute}}\right)_{15}$
			cem O ₂ , verbraucht in Minuten										
			5	10	15	20	35	50	90	120	285		
1		Kein Zusatz	0,2	0,2	0,3	0,4	—	0,5	—	—	0,6	0,02	
2		MgO ⁶	0,7	1,2	1,6	2,0	—	—	4,2	—	5,8	0,1	
3		Kein Zusatz	0,4	—	—	—	—	2,1	—	4,3	—	~ 0,03	
4		$(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 0,4 n ⁷	4,4	6,6	9,5	10,5	12,7	—	—	17	29	0,6	
5		MgO ⁶	31,8	74,8	121,7	161,9	229,3	239,6	242,6	—	—	8,1	
6	Pd ⁵	pH ⁸											
		6,5—7,25	3,0	3,4	4,0	—	6,6	9,0	—	17,2	—	0,2	
		7,0—8,0	4,2	6,0	7,8	8,6	12,8	16,4	32,9	48,6	—	0,6	
		8,0—8,6	11,4	16,8	21,9	26,6	36,3	56,9	87,1	—	—	1,4	
		8,6—9,6	14,4	23,8	32,4	38,8	56,0	84,8	127,2	157,6	220	2,1	
		9,6—10,1	32,2	57,2	74,0	85,0	—	—	—	—	—	5,0	
		10,1—11,2	61,0	90,3	116,0	129,0	—	—	—	—	—	7,8	

⁴ In strengem Sinne liegen wohl keine Präzisionsbestimmungen vor, wohl aber eine große Reihe sehr genauer und detaillierter Beobachtungen sowie exakter Analysen. — Sauerstoff wurde unter lebhafter Schüttelung durch die Lösung geleitet; Sperrflüssigkeit Wasser; Aldehyd (Kahlbaum) frisch destilliert; im Falle schwachen Gehaltes an Essigsäure (infolge vorausgegangener Oxydation) wurde diese neutralisiert; Sicherung der Ergebnisse durch Parallelversuche; die Menge absorbierten Sauerstoffs ergab sich durchwegs in guter Übereinstimmung mit dem Ausmaß gebildeter Essigsäure. Nennenswerte Verharzung trat bei den in obiger Tabelle vereinigten Versuchen nicht ein, wohl aber bei Zusatz von NaOH (0,4 n). — Gleich Acetaldehyd zeigte auch Aldol wesentliche Zunahme der Autoxydationsgeschwindigkeit mit steigender Basizität.

⁵ Pd, 0,01 g, zu 1% feinverteilt niedergeschlagen auf BaSO₄.

⁶ MgO im Überschuß; zur Gewichtskonstanz gegläht; Löslichkeit ~ 10⁻⁴ Mol/l. Die Rolle des Magnesiumzusatzes besteht nicht allein in Erzielung einer — sehr schwachen — Alkaleszenz, sondern insbesondere in Neutralisierung der entstehenden Essigsäure, deren Bildung die Autoxydationsgeschwindigkeit autokatalytisch verzögert; vgl. insbesondere Vers. 3 und 5.

⁷ Der Herabdrückung der H⁺-Ionen-Konzentration, entstammend gebildeter Essigsäure, diente hier Acetatzusatz; vgl. Vers. 3 und 4.

Tabelle 2. Autoxydation von Benzaldehyd
 Wäßrige Emulsion¹⁰; (C_6H_5COH) = 0,40 m. 50 cem; Sauerstoffbedarf $C_6H_5COH \rightarrow C_6H_5COOH$: 244,3 cem (25° C; 760 mm).
 Durchschnittliche Werte von Temperatur und Druck: 23° C; 752 mm

Nr.	Katalysator	Versuchs- anordnung ¹¹	Zeitlicher Fortschritt der Autoxydation										(cem O ₂ pro Minute) ¹⁵
			cem O ₂ verbraucht in Minuten										
			5	10	15	20	35	50	100	120			
12	—	Kein Zusatz 0,4 NaOH ¹⁴	1,1	1,3	2,0	2,1	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	0,1
13	—	Kein Zusatz 0,4 NaOH ¹⁴	12,5	25,6	36,0	46,0	70,8	93,7	133	149	149	149	2,4
14	Pd ¹²	Kein Zusatz 0,4 n NaOH ¹⁴	37,8	72,6	96,8	108,4	122	127	131	133	133	133	6,4
15	Pd ¹²	Kein Zusatz 0,4 n NaOH ¹⁴	23,0	50,0	76,0	106,8	197	239,8	244	—	—	—	5,1
16	Pd ¹²	Kein Zusatz	1,4	1,8	2,0	2,2	—	—	—	—	—	—	0,1
17	Zusatz von Iso- propylalkohol ¹³	MgO ¹⁶	3,2	5,6	—	10,0	—	—	—	—	—	—	0,5
18	Zusatz von Iso- propylalkohol ¹³	0,4 n NaOH ¹⁴	16,8	36,0	46,6	63,6	127,8	160	230	240	240	240	3,1

⁸ Nach Maßgabe gebildeter Essigsäure wurde das pH-Niveau (mit Borax als Puffersubstanz) durch entsprechende Zusätze möglichst konstant gehalten.

⁹ Bezogen auf 1 l 0,40 m Acetaldehydlösung bedeutet 1 cem O₂ pro Min., innerhalb des anfänglichen Zeitintervalles von 15 Min., eine minutliche Autoxydationsgeschwindigkeit von rund $1,6 \cdot 10^{-3}$ Mole CH_3COH .

¹⁰ Siehe Anmerkung 13.

¹¹ Siehe Anmerkung 4. — Der Charakter der Emulsion drückt sich in gelegentlichen Unregelmäßigkeiten aus, wie solche z. B. die Anfangsdaten in Vers. 14 und 15 zeigen; der Einfluß der Alkalinität ist indessen auch hier im späteren Verlaufe durchaus wahrnehmbar, insbesondere daran, daß die autokatalytisch hemmende Rolle des entstehenden Oxydationsproduktes, Benzoesäure, in Vers. 14 deutlich hervortritt. — Verharzung bei Zusatz von Alkali trat nicht ein. Das Ausmaß der *Canizzaro*-Reaktion konnte vernachlässigt werden. — In Vers. 13 oxydierten sich aus nicht ganz geklärten Umständen bloß 82% des vorgegebenen Aldehyds.

¹² Siehe Anmerkung 5.

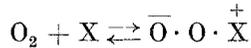
¹³ Ein Teil des Emulsionswassers wurde behufs Auflösung des Aldehyds durch Isopropylalkohol ersetzt. — Die diesbezüglichen Versuche seien gesondert zusammengefaßt; der genannte Alkohol erwies sich als so wirksamer Inhibitor, daß in Abwesenheit von Palladium die Autoxydation praktisch zur Gänze unterbunden war.

¹⁴ Zwischen 0,1 und 0,4 n NaOH wurden Unterschiede in der Autoxydationsgeschwindigkeit nicht beobachtet, wohl eine Folge einerseits von mit der Heterogenität des Systems verbundenen Störungen (siehe Anm. 11), andererseits von voraus-sichtlicher OH⁻-Abhängigkeit der Inhibitorwirkung.

¹⁵ Siehe Anmerkung 9.

¹⁶ 0,75 g MgO in 50 cem Lösung.

Sind diese Bemerkungen zutreffend, so ginge — den vorliegenden Fall etwas allgemeiner fassend — dem autoxydierenden Eingriff von Sauerstoff unter geeigneten Substratbedingungen die Umsetzung



voraus, mit den Sauerstoffeingriff katalysierendem X (Anion bzw. Kation; OH^- , $\text{Cl}^- \dots$; $\text{Fe}^{2+} \dots$) als einem der Ionen des sich vorfindenden Schwermetallsalzes, das auf diesem Wege als Katalysator oder — richtiger — als Promotor der Autoxydation fungiert. Hierbei bleibe dahingestellt, ob nicht durch Beteiligung von X am Autoxydationsvorgang Abtrennung des dem Aldehyd-Sauerstoff benachbarten H-Atoms vom C-Atom erleichtert wird im Wege von electron transfer zwischen diesem H-Atom und dem elektronophilen X^+ , in schematischer Darstellung (R = Radikal, $\text{R} \cdot \text{H}$ = Aldehyd):

