

Oxydation mit gebundenem Sauerstoff.

Von

R. CRIEGEE, Karlsruhe.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	588
II. Oxydation mit negativen Elementen und Wasserstoffperoxyd nebst seinen Derivaten	589
1. Halogene, Ozon, Schwefel und Selen	589
2. Wasserstoffperoxyd	589
3. Persäuren und deren Salze	596
III. Oxydation mit Säuren, Salzen und Oxyden	597
1. Unterchlorige Säure	597
2. Chlorsäure	597
3. Sonstige Halogensauerstoffsäuren	600
4. Schwefelsäure	601
5. Salpetersäure und Stickoxyde	601
6. Metalloxydische Oxydationsmittel	603

I. Einleitung.

In diesem Abschnitt wird die Oxydation und Dehydrierung organischer Moleküle durch Oxydationsmittel mit Ausnahme von molekularem Sauerstoff behandelt, soweit dabei Katalysatoren eine Rolle spielen. Ausgenommen sind ferner die wenigen Oxydationen mit CO_2 oder H_2O -Dampf (siehe Abschnitt „Oxydation mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase“) sowie die Oxydationen mit *organischen* Oxydationsmitteln (Nitroverbindungen, Chinone usw.), die im Abschnitt „Oxydoreduktion“ abgehandelt werden. Lediglich die organischen *Persäuren* fanden wegen ihrer großen Ähnlichkeit mit dem Wasserstoffperoxyd und den Persulfaten im vorliegenden Abschnitt Aufnahme. Die *Totaloxydation* organischer Stoffe findet sich im Abschnitt „Elementaranalyse“. Nicht berücksichtigt wurde die anodische Oxydation.

Der Stoff ist aus Zweckmäßigkeitsgründen in erster Linie nach dem Oxydationsmittel, dann nach dem Katalysator und schließlich nach der Reaktionsart eingeteilt. Die Oxydationsmittel zerfallen in zwei große Gruppen:

- I. Negative Elemente und Wasserstoffperoxyd mit seinen Derivaten.
- II. Oxydierende Säuren, Salze und Oxyde.

Als Katalysatoren spielen die hervorragendste Rolle die Oxyde und Salze solcher Schwermetalle, die in verschiedenen Oxydationsstufen auftreten können.

II. Oxydationen mit negativen Elementen und Wasserstoffperoxyd nebst seinen Derivaten.

1. Halogene, Ozon, Schwefel und Selen.

Die allein in Frage kommenden Elemente der 6. und 7. Periode sind, soweit sie überhaupt oxydierend wirken, meist so aktiv, daß eine katalytische Beeinflussung kaum in Frage kommt. Das gilt vor allem für die *Halogene*¹, bei denen höchstens das Lösungsmittel und das p_{H} eine geschwindigkeitsbestimmende Rolle spielt (über die katalytische Beeinflussung der Halogenaddition und -substitution siehe in den betreffenden Abschnitten).

Über die oxydierende Wirkung von *Ozon* findet sich nur die eine Angabe, daß sein Einwirkungsgrad auf Phenol durch Zusatz von *Mangansulfat* erhöht wurde².

Überraschend ist der Befund von PISCHTSCHIMUKA³, daß die zu Azokörpern, Azinen usw. führende Dehydrierung von aromatischen Aminen mittels *Schwefel* oder *Selen* durch *Quecksilberverbindungen*, die das Hg direkt an Stickstoff gebunden enthalten (z. B. *Quecksilberacetamid*), stark begünstigt wird. Ohne Katalysator tritt mit Se keine, mit S erst bei hoher Temperatur Reaktion ein, mit Katalysator reagieren beide bei Zimmertemperatur. Als Grund wird eine depolymerisierende Wirkung auf das Se_3 -Molekül zu Se_2 -Molekülen oder Se-Atomen vermutet.

2. Wasserstoffperoxyd.

Das Wasserstoffperoxyd überragt alle anderen Oxydationsmittel (außer dem elementaren Sauerstoff) in seiner Fähigkeit, katalytisch aktiviert zu werden. Ohne Katalysator oxydiert es die meisten organischen Verbindungen entweder überhaupt nicht oder nur sehr träge. Die weitaus größte Bedeutung als Aktivator besitzen die *Eisensalze*, deren Mitwirkung bei der oxydativen Entfärbung von Indigo schon SCHÖNBEIN⁴ beobachtete. Für präparative Zwecke machte FENTON⁵ ein Gemisch von Wasserstoffperoxyd und *Ferrosulfat* nutzbar. Die damit ausgeführten Oxydationen bezeichnet man als „*Fentonsche Reaktion*“. RUFF⁶ nahm als Katalysator basisches *Ferriacetat*. Tabelle I gibt eine Übersicht über zahlreiche derartige Oxydationen. Es geht aus ihr hervor, daß das Oxydationsgemisch in den meisten Fällen eine Überführung einer $>\text{CHOH}$ - in eine $>\text{C}=\text{O}$ -Gruppe bewirkt, verhältnismäßig glatt dann, wenn diese Gruppe einem Carboxyl benachbart ist. Gleichzeitig tritt dabei häufig eine Decarboxylierung ein, so daß man aus α -Oxysäuren (und α -Aminosäuren) die nächstniederen Aldehyde gewinnen kann. Die Ausbeuten sind wechselnd, liegen aber wegen der Empfindlichkeit der Reaktionsprodukte selten über 20%. Auch die direkte Einführung einer OH-Gruppe in den Benzolkern, vor allem in den Kern des Phenols, ist möglich.

Zur *Theorie* der FENTONschen Reaktion liegen zahlreiche Arbeiten vor (Lit. z. Tabelle I: 12, 45, 19, 10, 20, 15, 45). Es besteht im allgemeinen Übereinstimmung darin, daß der eigentliche Katalysator das *zweiwertige Eisen* und daß *dreiwertiges Eisen* nur in solchen Fällen wirksam ist, wo es durch das Substrat

¹ Zu erwähnen wäre höchstens die Dehydrierung von *Bertylen* mit Chlor bei 500° zu *Butadien*, bei der Silicagel oder andere chlorwasserstoffabspaltende Katalysatoren beschleunigend wirken [*I. G. Farbenindustrie AG.*: F. P. 840300 (Chem. Zbl. 1939 II, 227)]. Vermutlich handelt es sich hier aber lediglich um eine HCl-Abspaltung aus *Dichlorbutan*.

² KASCHTANOW, OLESCHTSCHUK: Chem. Zbl. 1938 I, 4436.

³ Chem. Zbl. 1940 II, 750.

⁴ J. prakt. Chem. 75, 79 (1858); 78, 90 (1859); Z. analyt. Chem. 1, 12 (1862).

⁵ J. chem. Soc. [London] 65, 899 (1894).

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1573 (1898).

oder eines der Reaktionsprodukte zum zweiwertigen reduziert wird. Die Annahme, daß Wasserstoffperoxyd das Fe^{II} zu einem Fe_2O_3 oder FeO_3 oxydiert, das dann unter Abgabe von 2 oder 3 Äquivalenten Sauerstoff in Fe^{III} übergeht, kann nicht zutreffen, da ein Fe-Atom wesentlich mehr als 2—3 Äquivalente Sauerstoff übertragen kann. Bemerkenswert ist ein zu Beginn der Oxydation erfolgender „Oxydationsstoß“. Ob die aktivierende Wirkung des Eisens auf einer Komplexbildung beruht oder ob es sich um einen Kettenmechanismus handelt, ist nach den bisherigen Arbeiten noch nicht eindeutig entschieden.

Tabelle 1. Oxydation verschiedener organischer Verbindungen mit H_2O_2 bei Gegenwart von Eisensalzen.

Oxydierte Verbindung	Reaktionsprodukte	Reaktionsbedingungen	Ausbeute %	Literatur
Acetylen	Essigsäure	Fe^{II}		1
Äthylalkohol	Essigsäure	Fe^{II} oder Fe^{III} , schwach sauer		2
Glykol	Glykolaldehyd			
Glycerin	Glycerinaldehyd			3, 16
Erythrit	Tetrose	Fe^{II}		
Arabit	Ketopentose			4
Mannit	Mannose			3
Dulcitol	Galactose	FeSO_4 , 38°	30	3, 5
Inosit, Cocosit	Rhodizonsäure			6, 7
Glucose	Oson \rightarrow 2,3-Diketogluconsäure \rightarrow niedere Säuren oder Oson \rightarrow 2-Ketogluconsäure \rightarrow Arabinose	FeSO_4 , $15-30^\circ$		8, 9, 10, 7
Andere Mono-saccharide	Ozone			6
Ameisensäure	Kohlendioxyd			11, 13, 7
Crotonsäure	Acetaldehyd			18
Oxalsäure	Kohlendioxyd			14, 15, 16
Bernsteinsäure	Acetaldehyd		20	13, 16
Fumar- und Maleinsäure	Acetaldehyd		4—10	17
Glykolsäure	Glyoxylsäure \rightarrow Oxalsäure \rightarrow Ameisensäure \rightarrow Kohlendioxyd			18, 12, 19, 20
Milchsäure	Brenztraubensäure			18
Tartronsäure	Mesoalsäure			16
Äpfelsäure	Oxalessigsäure			21
Weinsäure	Dioxymaleinsäure		20	22, 23, 12, 7
Arabonsäure	Erythrose			24
Gluconsäure	d-Arabinose	bas. Ferriacetat	20	25
Chitarsäure (Anhydrogluconsäure)	d-Arabinose	FeSO_4		26
Galactonsäure	d-Lyxose	bas. Ferriacetat		27
Gulonsäure	d-Xylose	bas. Ferriacetat	24	28
Rhamnonsäure	Methyltetrose	bas. Ferriacetat		29
Schleimsäure	2,5-Dioxyschleimsäure			30
Schleimsäure-halbamid	Lyxuronsäure	FeSO_4 + Eisenacetat		31
Brenztraubensäure		Fe^{II} und Fe^{III}		12
Aminosäuren	Aldehyd + NH_3 + CO_2			11, 32, 12
SH-Verbindungen	S—S-Verbindungen	FeSO_4		33, 34
Benzol	Phenol	FeSO_4 , 45°	18,5	1, 35
	Brenzcatechin			
	2-Trochinon			

Oxydierte Verbindung	Reaktionsprodukte	Reaktionsbedingungen	Ausbeute %	Literatur
Phenol	Brenzcatechin Hydrochinon	pH 3,6, 0° verd. Lösung	36 36	36, 37
Anisol	Guajacol			36
Aromat. Oxyaldehyde	Dioxyaldehyde			38
Anilin	Anilinschwarz			39
p-Aminodiphenylamin	Emeraldin			40
Furfurol	Oxyfurfurol			41
Pyridin	Pentosen			42
Indigo	Entfärbung			43
Sonstige Farbstoffe	Entfärbung			44

Literatur.

- 1 CROSS, BEVAN, HEIBERG: Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 2015 (1900).
- 2 WALTON, CHRISTENSEN: J. Amer. chem. Soc. 48, 2033 (1920).
- 3 FENTON, JACKSON: Chem. News 78, 187 (1898); J. chem. Soc. [London] 75, 1 (1899).
- 4 NEUBERG: Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 962 (1902).
- 5 NEUBERG, WOHLGEMUTH: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 36, 219 (1902).
- 6 H. MÜLLER: J. chem. Soc. [London] 91, 1707, 1780 (1907).
- 7 STIBLING: Biochemic. J. 28, 1048 (1934).
- 8 MORRELL, CROFTS: J. chem. Soc. [London] 75, 786 (1899); 77, 1219 (1900).
- 9 KÜCHLIN, BÖNSEKEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 47, 1011 (1928).
- 10 KÜCHLIN: Ebenda 51, 887 (1932).
- 11 DAKIN: J. biol. Chemistry 1, 171 (1906).
- 12 WIELAND, FRANKE: Liebigs Ann. Chem. 457, 1 (1927).
- 13 NEUBERG: Biochem. Z. 67, 71 (1914).
- 14 WIELAND, ZILG: Liebigs Ann. Chem. 530, 261 (1937).
- 15 SIMON, REETZ: Z. anorg. Chem. 231, 217 (1937).
- 16 WALTON, GRAHAM: J. amer. chem. Soc. 50, 1641 (1928).
- 17 NEUBERG, RUBIN: Biochem. Z. 67, 77 (1914).
- 18 FENTON, JONES: J. chem. Soc. [London] 77, 69 (1900).
- 19 ST. GOLDSCHMIDT, ASKENASY, PIRROS: Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 224 (1928).
- 20 ST. GOLDSCHMIDT, PAUNCZ: Liebigs Ann. Chem. 502, 1 (1933).
- 21 FENTON, JONES: J. chem. Soc. [London] 77, 77 (1900).
- 22 FENTON: Ebenda 65, 899 (1894).
- 23 NEUBERG, SCHWENK: Biochem. Z. 71, 104 (1915).
- 24 RUFF: Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 3672 (1899).
- 25 RUFF: Ebenda 31, 1573 (1898).
- 26 NEUBERG: Ebenda 35, 4016 (1902).
- 27 RUFF, OLLENDORF: Ebenda 33, 1798 (1900).
- 28 E. FISCHER, RUFF: Ebenda 33, 2142 (1900).
- 29 RUFF: Ebenda 35, 2360 (1902).
- 30 FERRABOSCHI: J. chem. Soc. [London] 95, 1248 (1909).
- 31 M. BERGMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1362 (1921).
- 32 NEUBERG: Biochem. Z. 20, 531 (1909).
- 33 FIRIE: Biochemic. J. 25, 1565 (1931).
- 34 SCHÖBERL, HORNING: Liebigs Ann. Chem. 534, 210 (1938).
- 35 ONO, OYAMADA, KATURAGI: J. Soc. chem. Ind. Japan 41, 209 (1938).
- 36 MAGIDSON, PREOBRAZHENSKI: Chem. Zbl. 1928 I, 35.
- 37 CHWALA, PAILER: J. prakt. Chem. (2) 152, 45 (1939).
- 38 SOMMER: DRP. 155731 (1904). Friedlaender 7, 789.
- 39 GREEN, WOODHEAD: J. chem. Soc. [London] 97, 2392 (1910).
- 40 WILLSTÄTTER, MOORE: Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 2665 (1907).
- 41 CROSS, BEVAN, HEIBERG: J. chem. Soc. [London] 75, 747 (1899).
- 42 NEUBERG: Biochem. Z. 20, 526 (1909).
- 43 SCHÖNBEIN: J. prakt. Chem. 75, 79 (1858); 78, 90 (1859); Z. analyt. Chem. 1, 12 (1862).
- 44 KARCZAG: Biochem. Z. 119, 16 (1921).
- 45 MANCHOT, LEHMANN: Liebigs Ann. Chem. 460, 179 (1928).
- 46 WIELAND, STEIN: Z. anorg. allgem. Chem. 236, 361 (1938).

Auch durch festes Orthoferrihydroxyd¹ wird die Oxydation mancher organischer Verbindungen (Ameisensäure, Oxalsäure, Milchsäure, Farbstoffe) beschleunigt. Die Wirkung ist schwächer als die von Fe^{II}-salz, hält aber dafür beliebig lange an. Durch Zusatz von Magnesiumhydroxyd² oder Kupferhydroxyd, besonders aber durch gleichzeitige Anwesenheit von beiden³, wird die Aktivität noch ungemein gesteigert. Als Zwischenstoffe werden Eisenperoxyde angenommen.

Bei der unter Chemiluminescenz verlaufenden Oxydation von Luminol (Amino-phthalsäurehydrazid) mit Wasserstoffperoxyd spielen komplexe Eisenverbindungen eine wichtige katalytische Rolle. Besonders wirksam erwiesen sich Hämoglobin⁴ (Blut), Hämin⁵, Mesohämin, Chlorhämin⁶, Eisenphthalocyanin⁷ (insbesondere ein Präparat mit Kristallanilin) und Salicylaldehydäthylendiamin-ferrichlorid⁸. Aber auch Braunstein und Platin⁴ zeigen gute Wirkung.

Bei Oxydationen von SH-Verbindungen sind oft Kupfersalze an Stelle der Eisensalze als Katalysatoren brauchbar⁹. Bei der Benzidinoxidation wirkt ein Gemisch von Kupfer(I)- und Eisen(II)-salzen stärker, als der Summe der Einzelwirkungen entspricht¹⁰. Ferner wurden Kupfersalze zum katalytischen Abbau von höheren gesättigten und ungesättigten sowie aromatischen Säuren benutzt¹¹. Der primäre Angriff scheint in einer Hydroxylierung der Säuren zu bestehen; dann erfolgt Spaltung zu niederen Fettsäuren und Bernsteinsäure; bei 90° schließlich ist das Hauptprodukt CO₂. Unter ähnlichen Bedingungen, aber in der Kälte, gibt Chinin und Chitenin Chiteninon¹², während die Oxydation von Morphin zu Pseudomorphin mit Kaliumkupfercyanid katalysiert wurde¹³.

Ein Vergleich verschiedener Schwermetallionen bei der durch Wasserstoffperoxyd bewirkten Entfärbung von Farbstoffen¹⁴ ergab, daß man zwei Gruppen von Katalysatoren unterscheiden muß. Die erste Gruppe besitzt katalytische und peroxydatische Eigenschaften und oxydiert alle Farbstoffe in der Hitze unter stürmischer O₂-Entwicklung. Hierhin gehören Eisen-, Kupfer-, Kobalt- und Mangansalze; die beiden zuletzt genannten werden durch Säuren gehemmt. Demgegenüber besitzen Platin- und Nickelsalze nur peroxydatische Eigenschaften; sie sind nicht säureempfindlich und wirken nur selektiv oxydierend.

Gegenwart von Silbersulfat soll die Aboxydation der Seitenkette in Steroiden erleichtern, wenn diese mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig behandelt werden¹⁵.

¹ A. KRAUSE, GAWRYCHOWA: Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 439 (1937). — A. KRAUSE, JANKOWSKI: Ebenda 70, 1744 (1937). — A. KRAUSE, POLANSKI: Ebenda 71, 1763 (1938).

² A. KRAUSE, SOBOTA: Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1296 (1938). — Zur Wirkung von Kupferhydroxyd allein vgl.: A. KRAUSE: Ebenda 71, 1229 (1938).

³ A. KRAUSE: Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 161, 637 (1939); die Hydroxyde müssen gemeinsam gefällt werden.

⁴ ALBRECHT: Z. physik. Chem. 136, 324 (1928).

⁵ GLEU, PFANNENSTIEL: J. prakt. Chem. (2) 146, 137 (1936).

⁶ SCHALES: Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 167 (1939). — Ferner Eisenkomplexsalze von Chlorophyllderivaten: E. SCHNEIDER: J. Amer. chem. Soc. 63, 1477 (1941); Chem. Zbl. 1941 II, 2191.

⁷ A. H. COOK: J. chem. Soc. [London] 1938, 1845.

⁸ THIELER, PFEIFFER: Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1399 (1938).

⁹ PIRIE: Biochemic. J. 25, 1565 (1931). — SCHÖBERL: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 209, 231 (1932). — TOENNIES, CALLAN: Chem. Zbl. 1940 I, 1490.

¹⁰ KUHLEBERG, MATENKO: Chem. Zbl. 1940 I, 2430.

¹¹ SMEDLEY-MACLEAN, PEARCE: Biochemic. J. 25, 1252 (1931); 28, 486 (1934) — JONES, SMEDLEY-MACLEAN: Ebenda 29, 1877 (1935).

¹² FRÄNKEL und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 3931 (1922).

¹³ DENIGS: Bull. Soc. chim. France (4) 9, 264 (1911).

¹⁴ KARZAG: Biochem. Z. 117, 69 (1921).

¹⁵ Schering Kahlbaum A.G.: E. P. 496799. Chem. Zbl. 1939 II, 686.

Mit Hilfe von Kobaltoxyd (weniger gut von Mangan-, Cer- und Eisenverbindungen) gelang O. DIMROTH¹ der Abbau von Anthrachinon- zu Naphthochinonderivaten.

Die Oxydation von SH- und S—S-Verbindungen sowie von Methionin (Thioäther) zu Sulfonsäuren bzw. Sulfoxyden und Sulfonen kann durch Molybdate² und Wolframate³ erzielt werden. Besonders gut wirken die Sole der Anhydride von Vanadin-, Wolfram- und Molybdänsäure, zumal bei dem jeweiligen pH -Optimum. Spuren von Kupfer-, Eisen-, Mangan-, Chrom- und Cersalzen steigern die Aktivität der Sole. Ähnlich verläuft die Oxydation von Hydrochinon über Chinon zu Maleinsäure und von Pyrogallol zu Purpurogallin; auch zur Darstellung von Indophenolen lassen sich die gleichen Katalysatoren benutzen⁴.

Vanadinpentoxyd, aber auch Chromtrioxyd erwiesen sich ferner nach MILAS⁵ brauchbar bei der Oxydation von ungesättigten Verbindungen einschließlich Benzol. Als Lösungsmittel wurde tertiärer Butylalkohol verwendet. Auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd gehen die Katalysatoren als Persäuren in Lösung. Tabelle 2 gibt die erzielten Ergebnisse wieder.

Tabelle 2.

Oxydierte Verbindung	Reaktionsprodukt	Ausbeute in Prozent bei Verwendung von	
		V_2O_5	CrO_3
Trimethyläthylen	Pentandiol	37	17
Fumarsäureester	Traubensäureester	57	—
Anethol	Anisaldehyd	55	14
Isoeugenol	Vanillin	66	58
Isosafrol	Piperonal	67	14
Benzol	Phenol	30	12
Cyclohexen	wenig Diol, etwas Aldehyd und Säure	—	—

Es werden also — ähnlich wie mit OsO_4 (siehe unten) — 2OH-Gruppen an die Doppelbindung angelagert; steht dieser ein aromatischer Kern benachbart, so erfolgt darüber hinaus oxydative Spaltung. Beim Fumarsäureester erfolgt die Addition der OH-Gruppen *cis*-ständig, während sonst mit Persäuren ausschließlich oder überwiegend *trans*-Addition eintritt; das läßt darauf schließen, daß die Pervanadin- und Perchromsäure nicht ein O-Atom an die Doppelbindung anlagern, sondern vermutlich wie das OsO_4 (siehe unten) wirken.

Im Gegensatz zu diesem letzten Schluß stehen allerdings die Befunde von W. TREIBS⁶ bei der Wasserstoffperoxydoxydation in Acetonlösung bei Gegenwart von Pervanadinsäure. Nach ihm entstehen aus den Olefinen unter Anlagerung von einem Sauerstoffatom die entsprechenden Epoxyde⁷, daneben besonders bei den Cycloolefinen die α , β -ungesättigten Alkohole. Überraschend waren die Ergebnisse bei der Oxydation von Ketonen⁸. So liefert Cyclohexanon das 1,4-Cyclohexandion, was insofern fast einzig dastehend ist, als sonst regelmäßig das Oxydationsmittel in α -Stellung (in ganz seltenen Fällen

¹ O. DIMROTH, ST. GOLDSCHMIDT: Liebigs Ann. Chem. 899, 62 (1913). —

O. DIMROTH, SCHULTZE: Ebenda 411, 339 (1916).

² TOENNIES, CALLAN: Chem. Zbl. 1940 I, 1490.

³ GORCH, KAR: J. Indian chem. Soc. 14, 249 (1937) (Chem. Zbl. 1938 II, 285); 11, 485 (1934) (Chem. Zbl. 1935 I, 2524).

⁴ KAR: J. Indian chem. Soc. 14, 291 (1937) (Chem. Zbl. 1938 II, 285).

⁵ J. Amer. chem. Soc. 59, 2342 (1937).

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 7 (1939).

⁷ Nach einer neueren Arbeit von W. TREIBS [Z. angew. Chem. 52, 698 (1939)] sind die Epoxyde keine primären Reaktionsprodukte, vielmehr entstehen sie in manchen Fällen durch Wasserabspaltung aus den zunächst gebildeten *trans*- α -Diolen.

⁸ W. TREIBS: Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1194 (1939).

Tabelle 3 enthält die Ergebnisse¹.

Tabelle 3. Oxydation organischer Verbindungen mit H_2O_2 in tertiärem Butanol bei Gegenwart von OsO_4 .

Oxydierte Verbindung	Reaktionsprodukte	Ausbeute %	Oxydierte Verbindung	Reaktionsprodukte	Ausbeute %
Äthylen	Ätylenglykol	88—97	Limonen	Tetrol	35
Propylen	Propylenglykol	68	Styrol	Diol	50
Isobutylen	Isobutylenglykol	38	Stilben	Diol und Benzaldehyd	
Penten-2	Pentandiol	30	Benzol	Phenol	25
Trimethyläthylen	Trimethyläthylen-glykol	38	Allylalkohol	Glycerin	60
2-Methylbuten	Diol	50	Crotonsäure	Dioxybuttersäure	54
Hexen-3	Hexandiol	36	Zimtsäure	Phenylglycerinsäure	56
Ceten	Cetenglykol	77—82	Maleinsäure	Mesoweinsäure	30
Cyclohexen	cis-Cyclohexandiol	58	Fumarsäure	Traubensäure	48
Diallyl	Tetrol	45			

Im allgemeinen wurde das Oxydationsgemisch 24 Stunden bei 0° stehen gelassen; nur bei Benzol erwies sich 10tägiges Stehen bei Zimmertemperatur erforderlich.

Auch Oxydationen bei Gegenwart von Selendioxyd sollen Olefine in Glykole und deren Dehydrierungsprodukte verwandeln²; ebenso soll Selenoxychlorid die Oxydation von Acetaldehyd und Benzaldehyd ziemlich stark beschleunigen³.

Die katalytische Wirkung von Natriumphosphat, Ammoniak, Aminosäuren, Alkaliglykolaten oder -lactaten sowie von Gelatine⁴ auf die Oxydation der Buttersäure dürfte nicht spezifisch sein, sondern kann als Pufferwirkung gedeutet werden.

Dagegen beeinflusst freies Alkalihydroxyd die Richtung des Wasserstoffperoxydangriffs. Im Lutidylmercaptan wird die SH-Gruppe in neutraler Lösung zum Disulfid, in alkalischer zur Sulfonsäure oxydiert⁵. Nach WEITZ und SCHREFFER⁶ werden α, β -ungesättigte Ketone und Aldehyde durch neutrales H_2O_2 nicht angegriffen, während in alkalischer Lösung ziemlich glatt die Oxidoverbindungen entstehen. α -Diketone werden unter gleichen Bedingungen zu Säuren gespalten. Die Verfasser sehen die Wirkung des Oxydationsmittels in einer Addition des Peroxyds an das Substrat, wobei das Alkali die Rolle des „Kondensationsmittels“ spielen soll⁷. Auch die Oxydation des Triphenylstibins zum Triphenylstibinoxyd wird durch Alkali beschleunigt⁸.

Bei den häufig ausgeführten Oxydationen mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig dürfte dieser nicht nur die Rolle eines Lösungsmittels spielen. Vielmehr bildet sich allmählich ein Gleichgewicht mit Acetopersäure, die zum Teil andersartige Oxydationswirkungen zeigt. Die Geschwindigkeit der Persäurebildung und damit der Oxydation, z. B. von Olefinen zu Diolen, wird durch starke Säuren (Schwefelsäure, Perchlorsäure) erhöht⁹.

¹ Weitere Oxydationen von ungesättigten Alkoholen, Ketonen und Estern: MILAS, SUSSMAN, MASON: J. Amer. chem. Soc. 61, 1844 (1939).

² GUILLEMONAT: Ann. Chimie (11) 11, 148 (1939).

³ FIRTH, GETHING: J. chem. Soc. [London] 1936, 633.

⁴ WITZEMANN: J. Amer. chem. Soc. 48, 202 (1926); 49, 987 (1927).

⁵ MARCKWALD, KLEMM, TRAHERT: Ber. dtsh. chem. Ges. 83, 1566 (1900).

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 2327 (1921). — Vgl. auch A. A. KAUFMANN: F. P. 682471 (Chem. Zbl. 1922 II, 1441); DRP. 509938 (ebenda 1931 I, 1170).

⁷ Vgl. dazu auch BÖESCHEN, KREMER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 50, 827 (1931). — WEITZ, SCHROBERT, SEIBERT: Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1163 (1935).

⁸ BARNES, LEWIS: J. Amer. chem. Soc. 58, 947 (1936).

⁹ L. KAUFMANN: DRP. 360973 (1922). Friedlaender 14, 1363.

¹⁰ Schering Kahlbaum AG.: DRP. 574935. Chem. Zbl. 1933 I, 4038.

3. Persäuren und deren Salze.

Persulfate, die auf organische Verbindungen ebenfalls häufig gar nicht oder nur sehr träge oxydierend wirken, können durch Silbersalze zu starken Oxydationsmitteln werden. So läßt sich nach KEMPF auf diese Weise Benzol zu Chinon und weiter zu Maleinsäure und CO_2 (neben CO und HCOOH) oxydieren¹. Die Wirkung von Ag⁺-Ionen auf ein Gemisch von Persulfat und Oxalsäure läßt sich schön als Vorlesungsexperiment vorführen. Auf gleichem Wege kann man p-Nitranilin in p,p'-Dinitro-azobenzol verwandeln². Reaktionsträger dürften in allen Fällen die Oxyde des 2- oder 3-wertigen³ Silbers sein.

In anderen Fällen wurden Eisen(II)- oder -(III)-salze als Katalysatoren verwandt. Nach ELBS und LEBCH⁴ wird auf diese Weise Vanillin zu Dehydrodivanillin, nach BARGHELLINI und MONTE⁵ Cumarin zu 5-Oxycumarin oxydiert. Bei der Reaktion Persulfat-Acetaldehyd wirken auch Cu⁺-Ionen stark beschleunigend⁶.

Sehr stark katalytisch einflußbar ist auch die Reaktion von *Perbenzoesäure* mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Dabei spielen unbekannt Katalysatoren (vielleicht Schwermetallionen?) eine Rolle. Man bekommt daher bei kinetischen Messungen nur reproduzierbare Werte, wenn man mit der gleichen Stammlösung arbeitet⁷. Gelegentlich erhält man eine Perbenzoesäurelösung, die auf Olefine überhaupt nicht einwirkt, obwohl sie aus KJ momentan Jod in Freiheit setzt⁸. Spuren von Jod, zumal bei gleichzeitiger Belichtung, beschleunigen die Reaktion. Auch das Lösungsmittel ist von starkem Einfluß; die Oxydation verläuft in Tetrachlorkohlenstoff siebenmal langsamer als in Äther.

Bei der Oxydation von Aldehyden mit Perbenzoesäure wirkt Gegenwart von Wasser mehr oder weniger stark beschleunigend. WIELAND und RICHTER⁹ sehen den Grund dafür in der Bildung von leicht dehydrierbaren Aldehydhydraten. In saurerer Lösung verläuft die Oxydation schneller als in neutraler. Auch Kobaltsalze zeigen nach RAYMOND⁹ stark katalytische Wirkung auf die Oxydation von Benzaldehyd. Ferner wirken Erdalkaliacetate und vor allem Zinkchlorid¹⁰. Auch das Lösungsmittel ist von Einfluß, wenn auch nicht immer gleichartig wie bei den Olefinen¹⁰.

Zahlreiche Oxydationen wurden in den letzten 15 Jahren mit der bequemer herzustellenden *Peressigsäure* ausgeführt. Geschwindigkeitsmessungen sind besser reproduzierbar, weil etwaige Katalysatoren bei der im Verlaufe der Herstellung erfolgenden Vakuumdestillation zurückbleiben. Die Oxydation von Acetaldehyd wird besonders durch Mangansalze beschleunigt, was bei der Gewinnung von Essigsäure technisch verwertet wird. Gleichzeitig begünstigen die Mn-Salze allerdings auch den Zerfall der Peressigsäure, der in Eisessiglösung hauptsächlich zu CO_2 und CO, bei Gegenwart von Wasser aber zu Essigsäure und Sauerstoff führt¹¹. Aromatische Aldehyde, die im Kern noch Methoxy-gruppen

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 3963 (1905); 39, 3715 (1906).

² WITT, KOPERSCHNI: Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 1134 (1912).

³ Zur Existenz des dreiwertigen Silbers vgl. CARMAN: Trans. Faraday Soc. 30, 566 (1934) (Chem. Zbl. 1934 II, 2648). — LIMANOWSKI: Roczniki Chem. 13, 228 (1938) (Chem. Zbl. 1939 II, 2626).

⁴ J. prakt. Chem. (2) 93, 1 (1916).

⁶ Gazz. chim. ital. 45 I, 90 (1915).

⁵ WIELAND, RICHTER: Liebigs Ann. Chem. 495, 284 (1932).

⁷ BÖRSCHEN, BLUMBERGER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 44, 90 (1925).

MEEBWEIN: J. prakt. Chem. (2) 118, 9 (1926).

⁸ Privatmitteilung MEEBWEIN; eigene Beobachtungen.

⁹ J. Chim. physique 28, 421 (1931) (Chem. Zbl. 1931 II, 3466).

¹⁰ MEEBWEIN, BODENDORF: Dissertation Bodendorf, Königsberg 1928.

¹¹ KAGAN, LUBARSKY: J. physic. Chem. 39, 827 (1935).

tragen, werden nicht zu den entsprechenden Säuren oxydiert, sondern in Ameisensäure und Phenolacetate gespalten. Hierbei wirken Spuren von Schwefelsäure oder besser von p-Toluolsulfonsäure beschleunigend¹. Beide Katalysatoren setzen aber auch die Beständigkeit der Peressigsäure herab.

III. Oxydation mit Säuren, Salzen und Oxyden.

1. Unterchlorige Säure.

Über die Beeinflussung der Oxydation organischer Verbindungen durch Hypochlorit liegen nur einige verstreute Beobachtungen vor. So wird *Phenanthridin* durch *Chlorkalklösung* unter Zutropfen von Kobaltnitrat zu Phenanthridon oxydiert²; der Katalysator soll dabei die Entwicklung von „nascierendem“ Sauerstoff hervorrufen³. Ebenso, aber auch mit Nickelsalzen, gelingt die Oxydation von *Toluol* zu Benzaldehyd und Benzoesäure⁴. Als eigentliche Oxydationsmittel werden Co_2O_3 und Ni_2O_3 angesehen. Auch *ungesättigte Säuren* werden durch Hypochlorit bei Gegenwart von Nickelsalzen (auch von Co- und Mn-Salzen) oxydiert⁵. Die dabei entstehenden Dioxysäuren bilden sich allerdings nach eigenen Erfahrungen nur mit schlechter Ausbeute. Viel besser eignet sich Osmiumtetroxyd als Katalysator, doch bietet die Methode keine wesentlichen Vorteile gegenüber der entsprechenden *Chloratoxydation*. Die oben erwähnte Oxydation von Toluol zu Benzoesäure und von Naphthalin zu Phthalsäure kann auch bei Gegenwart von Kaliummanganat oder -permanganat ausgeführt werden⁶. Die Indophenolbildung aus p-Phenylendiamin und Phenol vollzieht sich am besten bei Anwesenheit von Kupfersalzen⁷.

2. Chlorsäure.

Die Chloratoxydation ist ein schönes Beispiel für die mitunter verblüffende Wirksamkeit von Katalysatoren. Reine wässrige Chloratlösungen wirken auf organische Verbindungen überhaupt nicht ein. Erst durch Zusatz von Spuren gewisser Schwermetallverbindungen wird eine Oxydation ausgelöst. Am wirksamsten erweist sich dabei nach K. A. HOFMANN⁸ Osmiumtetroxyd. Folgende Reaktionen ließen sich ausführen: Entfärbung von Indigolösung, Oxydation von Hydrochinon zu Chinhydron, von Anilin zu Anilinschwarz, von Leukofarbstoffen zu Farbstoffen, von Ameisensäure zu CO_2 ; Anthracen gibt (in Eisessig bei 100°) Anthrachinon. Alkohole werden erst bei 130—140° angegriffen; reines Benzol ist weitgehend beständig. Sehr glatt und in sehr spezifischer Weise werden *ungesättigte Verbindungen* zu α -Glykolen oxydiert⁹. Die Addition der OH-Gruppen an die Doppelbindung verläuft — wie mit verdünnter KMnO_4 -Lösung — stets cis-ständig. In manchen Fällen geht die Oxydation über die Stufe der Dioxyverbindung hinaus. Zimtsäure liefert außer Phenylglycerinsäure Benzaldehyd, Isceugenol Vanillin, Milchsäure und Alanin Acetaldehyd. Acetylen wird in Essigsäure und Glyoxylsäure verwandelt.

¹ BÖRSEKEN, GREUP: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58, 528 (1939).

² PICTET, PATRY: Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 1962 (1893). — Ferner DRP. 127388.

³ Vgl. dagegen K. A. HOFMANN, RITZER: Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 2233 (1914), die auch die Wirkung verschiedener Katalysatoren auf die Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon untersuchten.

⁴ Bad. Anilin- u. Sodafabr., DRP. 127388 [Friedlaender 6, 122 (1900)].

⁵ Amer. P. 2033538.

⁶ Chemische Werke, Grenzach, DRP. 377990 (1923) (Friedlaender 14, 441).

⁷ Agfa, DRP. 204596 [Friedlaender 9, 134 (1908)].

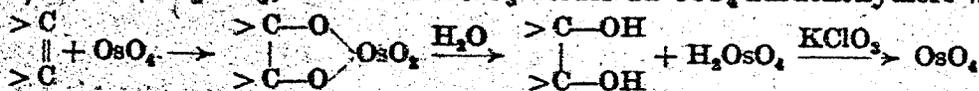
⁸ Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 3329 (1912).

⁹ K. A. HOFMANN, EHRHART, SCHNEIDER: Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 1657 (1913).

Die K. A. HOFMANNsche Methode hat im Verlauf der letzten zwei Jahrzehnte weitgehende Anwendung gefunden. Sie ist besonders geeignet, *wasserlösliche ungesättigte Verbindungen* in die entsprechenden Dioxyverbindungen zu überführen, während sie auf *wasserunlösliche Olefine* nur schlecht zu übertragen ist. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die erhaltenen Ergebnisse.

Das Chlorat geht entgegen der ursprünglichen Annahme von K. A. HOFMANN nicht sogleich in Chlorid über. Vielmehr bilden sich Chlorit und Hypochlorit als Zwischenprodukte. Diese können aber Veranlassung zur Bildung von halogenhaltigen Nebenprodukten geben. Besser ist daher häufig die Anwendung von *Silberchlorat* als Oxydationsmittel¹, da Silberchlorit schwer löslich und Silberhypochlorit nicht existenzfähig ist. Am besten ist eine neutrale oder ganz schwach saure Reaktion der Oxydationsmischung. In alkalischer Lösung tritt kaum Oxydation ein, saure Lösung gibt chlorhaltige Reaktionsprodukte.

K. A. HOFMANN nahm einen Mechanismus an, nach dem sich ein Komplex Chlorat \rightarrow OsO₄ \rightarrow Substrat bilden soll, in dem sich der Sauerstoff im Sinne der Pfeile verschiebt. Als Zwischenprodukt wurde ein Os₂O₅ angenommen, das von einem Chloratmolekül 3O-Atome auf einmal unter Bildung von 2OsO₄ aufnehmen sollte. Viel plausibler ist der von BÖESEKEN² angenommene Verlauf. Danach lagert sich OsO₄ an die Doppelbindung des Substrats an; durch Hydrolyse entsteht Diol + H₂OsO₄, die durch KClO₃ wieder zu OsO₄ zurückoxydiert wird:



Diese Hypothese konnte später von CRIEGER³ durch Isolierung des angenommenen Zwischenproduktes und seine Hydrolyse zum Diol bewiesen werden. Die Tatsache der *cis*-Addition der Hydroxylgruppen steht damit in bestem Einklang.

Die älteste Anwendung von Katalysatoren bei Chloratoxydationen fand in der *Anilinschwarz-Färberei* statt. LIGHTFOOT⁴ benutzte 1863 bei der Oxydation des Anilins Kupfersalze, CORDILLOR⁴ im gleichen Jahre Kaliumferro- oder -ferricyanid und LAUTH⁴ 1864 Kupfersulfid. Eine wesentliche Verbesserung bedeutete aber die Einführung von Vanadinpentoxyd (und seinen Salzen) durch GUYARD⁵ 1876. Es wirkt ungefähr 1000mal besser als Cu-Salze; seine Wirkung wird in einem dauernden Valenzwechsel zwischen dem 5- und dem niederwertigen Vanadium gesehen.

Tabelle 4. Oxydation organischer Verbindungen mit Chloraten bei Gegenwart von OsO₄.

Ungesättigte Verbindung	Reaktionsprodukte	Reaktionsbedingungen	Ausbeute %	Literatur
<i>Alkohole:</i>				
Allylalkohol	Glycerin	NaClO ₂	80	1
Methylbutenol	Dimethylglycerin	KClO ₃	60—70	2
Athylenglycerin	rac. Arabit	AgClO ₃		5
rac. Divinylglykol	rac. Mannit	AgClO ₃		4
ms. Divinylglykol	rac. Allostulcit	AgClO ₃		4
Vinylpropenylglykol	Methylhexite	AgClO ₃ , 3—5 Monate		5
Dipropenylglykol	Dimethylhexite	AgClO ₃ , 3—5 Monate		5

¹ G. BRAUN: J. Amer. chem. Soc. 51, 228 (1929).

² Recueil Trav. chim. Pays-Bas 41, 199 (1922).

³ Liebigs Ann. Chem. 537, 75 (1936).

⁴ ULLMANN: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 1, S. 477, 1928. — Siehe ferner WILSTÄTTER; Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 4126 (1909).

⁵ Bull. Soc. chim. France (2) 25, 58 (1876); Chem. News 33, 70 (1876). — Vgl. auch WILSTÄTTER: s. a. O. — FERDINAND GREEN, WOODHEAD: J. chem. Soc. [London] 97, 2392 (1910); Ber. deutsch. chem. Ges. 45, 1965 (1912).

Ungesättigte Verbindung	Reaktionsprodukte	Reaktionsbedingungen	Ausbeute %	Literatur
Aldehyde u. Ketone:				
Acrolein	Glycerinaldehyd		fast quantitativ	5
Vinylmethylketon	Methylketotriose	NaClO ₃ , 2 Tage —20° bis +20°	50	7
Furfurol	ms. Weinsäure	KClO ₃ , 50°, 0,1% HCl	50	8
Säuren:				
Crotonsäure	Dioxybuttersäure F. 74°	KClO ₃ , 50°, 8 Stunden AgClO ₃ , 0° AgClO ₃ , 20°	17 80	9, 10, 11 12
Vinylessigsäure	β-Oxybutyrolacton	Ba(ClO ₃) ₂		13
Vinylglykolsäure	Threon- und Erythronsäure	AgClO ₃	90	14
Zimtsäure	Phenylglycerinsäure	NaClO ₃ + NaHCO ₃ , 80°, 15 Stunden	50	1, 9
Ölsäure	Dioxystearinsäure F. 131°	NaClO ₃ + NaHCO ₃ , 50 Stunden 100°		9
Elaidinsäure	Dioxystearinsäure F. 95°	NaClO ₃ + NaHCO ₃ , 50 Stunden 100°		9
Maleinsäure	ms. Weinsäure	KClO ₃ , freie Säure, 50°	95—99	1
Fumarsäure	Traubensäure		95—99	15, 16
Muconsäure	Schleimsäure, Idozuckersäure	NaClO ₃ + etwas Eis- essig, 40—50°, 20 Stunden	32 2	17
Verschiedenes:				
Dimethylbutadiensulfon	Dioxyverbindung			18
Chinon	C ₆ H ₄ O ₂			19

Literatur.

- ¹ K. A. HOFMANN, EHRHART, SCHNEIDER: Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 1657 (1913).
- ² Farbenfabr. vorm. Bayer & Co., Leverkusen, DRP. 309111 (1921) (Friedlaender 18, 76).
- ³ LESPIEAU: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203, 145 (1936).
- ⁴ LESPIEAU, WIEMANN: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 194, 1946; 195, 886 (1932); Bull. Soc. chim. France (4) 53, 1107 (1933).
- ⁵ WIEMANN: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200, 840, 2021; 201, 1398 (1935); Ann. Chimie (11) 5, 267 (1936).
- ⁶ J. ST. NEUBERG: Biochem. Z. 221, 492 (1930).
- ⁷ H. O. L. FISCHER, BAER, POLLOCK, NIDDECKER: Helv. chim. Acta 20, 1213 (1937).
- ⁸ MILAS: J. Amer. chem. Soc. 49, 2005 (1927).
- ⁹ MEDWEDEW, ALEXEJEWA: Papers pure appl. Chem. Moskau 1927, Festschrift BACH (Chem. Zbl. 1927 II, 1612).
- ¹⁰ GLATTFELD, WOODREFF: J. Amer. chem. Soc. 55, 3663 (1933).
- ¹¹ G. BRAUN: Ebenda 51, 228 (1929).
- ¹² GLATTFELD, CHITTUM: Ebenda 55, 3663 (1933).
- ¹³ GLATTFELD, RIETZ: Ebenda 62, 974 (1940).
- ¹⁴ GLATTFELD, HOEN: Ebenda 57, 1405 (1935).
- ¹⁵ Standard Brands Inc., F. P. 759225 (Chem. Zbl. 1934 I, 3521).
- ¹⁶ MILAS, TERRY: J. Amer. chem. Soc. 47, 1412 (1925).
- ¹⁷ BEHREND, HEYER: Liebigs Ann. Chem. 418, 294 (1919).
- ¹⁸ BÖESEKEN, ZUYDEWIJN: Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam 40, 23 (1937) (Chem. Zbl. 1937 II, 4029).
- ¹⁹ TERRY, MILAS: J. Amer. chem. Soc. 48, 2647 (1926). — Vgl. ferner CHANDRASENA, INGOLD, THORPE: J. chem. Soc. [London] 121, 1542 (1922).

Auch in anderen Fällen bewährt sich der *Vanadium-Katalysator*. MILAS¹ konnte mit 70% Ausbeute *Furfurol* zu *Fumarsäure* oxydieren. Die in der Hitze verlaufende Reaktion geht über die Stufe der *Maleinsäure* hinweg, die unter den Reaktionsbedingungen umgelagert wird. Oxydiert man mit V_2O_5 allein, so geht dieses in V_2O_4 , dann in V_2O_3 über, die beide durch Chlorat sofort wieder zu V_2O_5 oxydiert werden. $KClO_3$ allein ist auf *Furfurol* völlig ohne Wirkung.

Primäre *Alkohole* $R \cdot CH_2OH$ gehen unter den gleichen Bedingungen, aber bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure, mit 50—60% Ausbeute in die Ester $R \cdot COO \cdot CH_2R$ über². Das Ende der Reaktion wird durch die durch V_2O_3 hervorgerufene Blaufärbung angezeigt. Ebenfalls bei Anwesenheit von Schwefelsäure erfolgt die Oxydation von *Anthracen* zu *Anthrachinon* und von *Hydrochinon* zu *Chinon*³. Als Lösungsmittel dient 80proz. Essigsäure, die Ausbeuten sind sehr gut. Zur Oxydation von *Phenanthren* zum *Phenanthrenchinon* wurde *Kaliumruthenat* oder *Ruthenchlorid* als Katalysator verwandt⁴. Ein Gemisch von Chlorat und Bromid vermag bei Gegenwart von *Kobaltnitrat* *Glucose* in *Gluconsäure* zu verwandeln⁵. Hier scheint elementares Brom das eigentliche Oxydationsmittel zu sein. Bemerkenswert ist schließlich der Befund von K. A. HOFMANN⁶, daß Chlorate durch starke *Magnesiumchlorid-* und *Lithiumchlorid-Lösungen* aktiviert werden und so nicht nur *Anilin* zu *Anilinschwarz*, sondern auch *Anthracen* zu *Anthrachinon* oxydieren können.

3. Sonstige Halogensauerstoffsäuren.

Ein Gemisch von *Bromat* und *Bromid* vermag *Thioharnstoff* zu *Sulfat* und *Harnstoff* zu oxydieren⁷. Setzt man eine kleine Menge *Kaliumjodid* dazu, dann wird die Oxydation auf der Stufe des *Disulfids* aufgehalten⁸, denn das freie Jod vermag keine darüber hinausgehende Oxydationswirkung zu entfalten. Die „katalytische“ Wirkung des Jodids besteht hier nicht in einer Beschleunigung einer Reaktion, sondern darin, daß es diese in eine ganz bestimmte Richtung lenkt. Auch zur präparativen und quantitativen Oxydation anderer SH-Verbindungen dürfte die Methode geeignet sein.

Die Oxydation von *Ameisensäure* und *Oxalsäure* durch *Jodsäure* wird durch Spuren von Jod katalysiert. Da bei der Reaktion Jod gebildet wird, handelt es sich um eine typische *Autokatalyse*. *Blausäure* und metallisches *Silber* hemmen, weil sie mit dem Katalysator in Reaktion treten. Das eigentliche Oxydationsmittel ist unterjodige Säure, die durch *Hydrolyse* des Jods entsteht⁹. Eingehende kinetische Studien dieser sehr interessanten Reaktionen stammen von ABEL¹⁰.

Die *Glykolspaltung* durch *Perjodsäure* ist durch eigentliche Katalysatoren anscheinend nicht zu beeinflussen. Dagegen spielt das pH eine große Rolle¹¹.

¹ J. Amer. chem. Soc. 49, 2005 (1927); Org. Syntheses 11, 46 (1931).

² MILAS: J. Amer. chem. Soc. 50, 493 (1928).

³ UNDERWOOD, WALSH: J. Amer. chem. Soc. 58, 646 (1936); Org. Syntheses 16, 73 (1936).

⁴ Bad. Anilin- u. Sodafabr., DRP. 275518 (1914) (Friedlaender 12, 37).

⁵ F. P. 803780 (1936) (Chem. Zbl. 1937 I, 1792).

⁶ K. A. HOFMANN, QUOC, SCHNEIDER: Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1991 (1914).

⁷ SZEBELLÉDY, MADIS: Z. analyt. Chem. 114, 253 (1938).

⁸ C. MAHR: Z. analyt. Chem. 117, 92 (1939).

⁹ F. G. FISCHER, WAGNER: Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2384 (1926). — O. WARBURG: Biochem. Z. 174, 215 (1926).

¹⁰ Z. physik. Chem., Abt. A 154, 167 (1931). — Ferner ABEL, BILDERMANN: Mh. Chem. 68, 215 (1936). — ABEL, HILFERDING, SMETANA: Z. physik. Chem., Abt. B 82, 85 (1936); daselbst auch die gesamte ältere Literatur.

¹¹ PRICE, KROLL: J. Amer. chem. Soc. 60, 2726 (1938).

Bei der Oxydation von *Pinakon* liegt das Hauptmaximum der Reaktionsgeschwindigkeit unterhalb von p_H 3, ein Nebenmaximum bei p_H 7,5, das Hauptminimum oberhalb p_H 10, ein Nebenminimum bei p_H 5. *Äthylenglykol* wird bei p_H 4 viel schneller oxydiert als bei p_H 9.

4. Schwefelsäure.

Daß die oxydierende Wirkung der konzentrierten oder rauchenden Schwefelsäure durch Zusätze stark beeinflußt werden kann, ist von der **KJELDAHL-Bestimmung**¹ her allgemein bekannt. Der klassische Fall für präparative Oxydationen ist die Entdeckung von **E. SAPPER**², daß Quecksilbersalze die Oxydation des Naphthalins zu Phthalsäure katalysieren; erst durch diese Entdeckung wurde die technische Herstellung dieser Säure ermöglicht. Auch Kupfersalze³ und die Oxyde der seltenen Erden⁴ wirken katalytisch, wenn auch in weniger starkem Maße.

Einen ganz anderen Zweck verfolgt der bei der Oxydation von Anthrachinon zu Oxyanthrachinonen vielfach verwendete Zusatz von Borsäure⁵. Diese soll die eingeführten OH-Gruppen durch Innerkomplexsalzbildung vor weiterem Angriff schützen⁶ und damit einen geregelten Ablauf der Oxydation gewährleisten⁷. Auch gleichzeitiger Zusatz von Borsäure und Quecksilberoxyd oder Borsäure und Selen wurde vorgeschlagen⁸.

5. Salpetersäure und Stickoxyde.

Die reine Salpetersäure wirkt kaum oxydierend auf organische Verbindungen ein. Erst der Zerfall unter Bildung von Stickoxyden leitet eine Reaktion ein. Das eigentliche Oxydationsmittel scheint NO_2 zu sein. Durch dessen Reduktion entsteht NO , das neue Salpetersäure zu NO_2 reduziert. Aus diesem Grunde wirken Stickoxyde, wie schon lange bekannt, stark katalytisch auf Oxydationen mit Salpetersäure. Um Paraldehyd zu Glyoxal zu oxydieren, setzte **DE FORCRAND**⁹ der Salpetersäure etwas rauchende (d. h. stickoxydhaltige) Säure zu. **BEHREND**¹⁰ sah die Rolle der Stickoxyde in der Bildung von Isonitroacetaldehyd als erstem Oxydationsprodukt. Auch **KILIAN**¹¹ gab bei der bei Zimmertemperatur durchgeführten Oxydation von Zuckern mit HNO_3 (d. 1,2) etwas salpetrige Säure zu. Will man bei der Darstellung von Salpetersäureestern eine unerwünschte Oxydation vermeiden, so muß die Salpetersäure zur Zerstörung etwaiger vorhandener oder sich bildender Stickoxyde bekanntlich einen Zusatz an Harnstoff enthalten.

¹ Siehe Kapitel **LINDNER** über „Elementaranalyse“.

² Bad. Anilin- und Sodafabr., **DRP.** 91202 (1897) (Friedlaender 4, 164).

³ **BREDIG, BROWN**: Z. physik. Chem. 46, 502 (1903).

⁴ **DITZ**: Chemiker-Ztg. 29, 581 (1905).

⁵ Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co., **DRP.** 79768, 81481, 81959, 81960, 81961, 81962, 86968 (1895) (Friedlaender 4, 272—276, 293). — **DEICHSLER, WEIZMANN**: Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 3020 (1903).

⁶ **O. DIMROTH, FAUST**: Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 3020 (1921).

⁷ Auch gegenüber Weiteroxydation durch MnO_2 , HNO_3 oder Persulfaten gewährt die Borsäure Schutz: Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co., **DRP.** 102638 (1899) (Friedlaender 5, 264).

⁸ Farbenfabr. vorm. Bayer & Co., **DRP.** 162035, 172688 (1906) (Friedlaender 8, 258—259).

⁹ Bull. Soc. chim. France 41, 240 (1884).

¹⁰ **BEHREND, SCHMUTZ**: Liebigs Ann. Chem. 277, 313 (1893). — **BEHREND, TRYLLER**: Ebenda 288, 209 (1894).

¹¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 456 (1921).

In vielen Fällen bewährt sich Vanadiumpentoxyd oder Ammoniumvanadat als Katalysator. Das 5-wertige Vanadin ist das eigentliche Oxydationsmittel; es wird durch die organischen Verbindungen zu 4-wertigem reduziert und durch Salpetersäure immer wieder reoxydiert. Besonders die je nach den Bedingungen zu Oxalsäure, Weinsäure oder Zuckersäuren führende Oxydation von *Kohlhydraten* gelingt auf diese Weise gut¹. 5-Ketogluconsäure² gibt unter gleichen Bedingungen Trioxyglutarsäure, Weinsäure, Oxalsäure und CO₂. Auch die ohne Katalysator in der Hitze oft sehr plötzlich und stürmisch einsetzende Oxydation von *Cyclohexanol* zu Adipinsäure verläuft schon bei tieferen Temperaturen und viel glatter und mit besseren Ausbeuten, wenn kleine Mengen eines Vanadats zugegen sind³. Ebenfalls beschleunigend wirkt Vanadinsäure auf die Oxydation der Holzkohle zu Mellithsäure⁴.

In allen Fällen sind aber auch andere Metallsalze brauchbar. Besonders scheinen sich Molybdänoxyde⁵ als Katalysatoren zu bewähren, denen eine besonders milde Wirkung zugeschrieben wird. So ist Molybdänsäure der einzige Katalysator, der bei der Oxydation von Zuckern die Ausbeute an Zuckersäure gegenüber den anderen Oxydationsprodukten erhöht⁶. Weitere Vorschläge betreffen Zusätze an Ce-, Cu-, Mn-, Fe-, Co-, Ni- und Pt-Salzen oder Oxyden⁷.

Besonders sind noch Quecksilbersalze hervorzuheben. *Acetylen* wird unter ihrer Einwirkung zu Oxalsäure⁸ und Nitroform⁹ oxydiert. *Benzol*¹⁰ gibt unter gleichzeitiger Nitrierung Pikrinsäure und Benzoesäure Trinitroxybenzoesäure¹¹. Anthracen läßt sich auf gleichem Wege zu Anthrachinon oxydieren¹². *Toluol* läßt sich durch Salpetersäure zu Benzoesäure oxydieren, wenn Braunstein als Katalysator zugegen ist¹³.

In ganz ähnlicher Weise lassen sich auch die seltener ausgeführten Oxydationen mit *Stickoxyden* oder *salpetriger Säure* beschleunigen; auch hier sind Quecksilbersalze in manchen Fällen brauchbar¹⁴. Ferrosalz begünstigt die Oxydation von Mannit zu einem Gemisch von Fructose und Mannose¹⁵, Orthoferrihydroxyd die Reaktion zwischen NaNO₂ und Ameisensäure¹⁶. Borsäure wurde zur Herstellung von Oxyanthrachinonen angewandt¹⁷.

¹ NAUMANN, MOESER, LINDENBAUM: J. prakt. Chem. (2) 75, 148 (1907). — VALENTINER, SCHWARZ: DRP. 329591 (Chem. Zbl. 1921 II, 601). — ALLAN F. ODELL: Amer. P. 1425605 (Chem. Zbl. 1924 I, 2010) — WHITTIER: Ind. Engng. Chem. 16, 744 (Chem. Zbl. 1925 II, 17).

² BARCK: J. Amer. chem. Soc. 55, 3853 (1933).

³ Deutsche Hydrierwerke, DRP. 473960 (Chem. Zbl. 1929 II, 1071). — Riedel AG., E. P. 265959 (Chem. Zbl. 1928 I, 2455). — Vgl. ASMUS: Organische Synthesen, S. 17.

⁴ H. MEYER: Mh. Chem. 35, 475 (1913).

⁵ Siehe Anm. 1 und 3. — Ferner Kinzelberger & Co., DRP. 228664 (Friedlaender 10, 77). — Diamalt AG.: Chem. Zbl. 1924 I, 2204.

⁶ ALLAN F. ODELL: a. a. O.

⁷ Siehe Anm. 5. — Ferner Dow Chemical Co., Amer. P. 1960211 (Chem. Zbl. 1934 II, 2285). — Bad. Anilin- u. Sodafabr., E. P. 184627 (Chem. Zbl. 1923 II 743).

⁸ DEGUSSA: DRP. 377119 (1923) (Friedlaender 14, 286). — KEARNS, HEISER, NIEUWLAND: J. Amer. chem. Soc. 45, 795 (1923).

⁹ OSTON, MCKIE: J. chem. Soc. [London] 117, 283 (1920).

¹⁰ WOLFFENSTEIN, BÖTERS: Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 586 (1913). — VIGNON: Bull. Soc. chim. France (4) 27, 547 (1920).

¹¹ WOLFFENSTEIN, PEAR: Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 589 (1913).

¹² Chem. Fabr. Griesheim Elektron, DRP. 284083 (Chem. Zbl. 1915 I, 1289).

¹³ Seydel & Seydel Chem. Co.: Amer. P. 1576999 (Chem. Zbl. 1926 I, 3631).

¹⁴ Chem. Fabr. Griesheim Elektron, DRP. 284179 (Chem. Zbl. 1915 I, 1289). — Bad. Anilin- u. Sodafabr., DRP. 153129 (1903) (Friedlaender 7, 182).

¹⁵ VOTOČEK, KRANZ: Chem. Zbl. 1919 III, 813.

¹⁶ A. KRAUSE: Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 634 (1939).

¹⁷ O. DIMROTH, FIOK: Liebigs Ann. Chem. 411, 327 (1915).

6. Metalloxydische Oxydationsmittel.

Kupferoxyd wird als Oxydationsmittel gewöhnlich in Form der FRIEHLINGSchen Lösung angewandt. Mit Vorteil benutzt man statt dessen zu präparativen Zwecken eine Lösung von CuSO_4 in Pyridin¹. Der Sinn des Lösungsmittels ist wohl weniger eine spezifisch katalytische Wirksamkeit. Vielmehr verhindert es das Ausfallen des als Reduktionsprodukt entstehenden Cu_2O . Die reduzierte Lösung kann daher durch Einleiten von Luft beliebig oft regeneriert werden. α -Ketole lassen sich so mit ausgezeichneter Ausbeute zu α -Diketonen oxydieren.

Frisch gefälltes Kupferoxyd ist gegenüber *Aldehyden* wirkungslos. Enthält es aber eine kleine Menge Silberoxyd, dann erfolgt glatt Oxydation zur Säure². Der Mechanismus wird so gedeutet, daß das Ag_2O die Aldehyde oxydiert und daß das entstehende Silber durch 2CuO zu $\text{Ag}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{O}$ regeneriert wird. Als Beispiel wird die Überführung von Benzaldehyd in Benzoesäure, von Furfurol in Brenzschleimsäure und von Furfuracrolein in Furfuracrylsäure angeführt.

Ammoniakalisches *Silberoxyd* wirkt am besten oxydierend bei Anwesenheit geringer Mengen an freiem Alkalihydroxyd. Für analytische Zwecke wurde diese Tatsache von TOLLENS³, für präparative von EINHOEN⁴ benutzt.

Thallsulfat vermag Cystein zu Cysteinsäure zu oxydieren; die Reaktion wird durch kleine Mengen von Jodionen beschleunigt⁵; größere Zusätze wirken hemmend, ebenso solche von Chlor- und Bromionen.

Die Glykolspaltung mit *Bleitetracetat* ist zwar in ihrer Geschwindigkeit außerordentlich abhängig vom Bau des verwendeten Glykols, aber sonst nur wenig zu beeinflussen. Nur ein Wasser- und Methanolgehalt des als Lösungsmittel verwendeten Eisessigs übt eine stark beschleunigende Wirkung aus⁶; ähnlich, wenn auch schwächer, wirkt ein Zusatz von Alkaliacetat. Daß die Reaktion in indifferenten Lösungsmitteln über tausendmal schneller verläuft als in Eisessig⁷, hat seinen Grund nicht in einer spezifischen Wirkung dieser Lösungsmittel, sondern hängt mit dem Mechanismus der Reaktion zusammen.

Nach H. FISCHER lassen sich sekundäre Alkohole, die sich vom Chlorophyll⁸ und vom Hämin⁹ ableiten, besonders glatt zu Ketonen oxydieren, wenn man in der Kälte mit *Natriumbichromat* in Pyridinlösung schüttelt. Die Aboxydation der Seitenkette im Cholesterylacetat-dibromid mit *Chromtrioxyd* verläuft am besten bei Anwesenheit von etwas Ammoniumvanadat und Schwefelsäure¹⁰. Bei der Oxydation von Camphen mit Bichromat-Schwefelsäure soll ein Zusatz von salpetriger Säure¹¹ nützlich sein; eine „Salpetersäure in statu nascendi“ soll dabei das wirksame Oxydationsmittel sein.

Oxydationen mit *Kaliumpermanganat* werden manchmal (z. B. bei Oxalsäure und Ameisensäure) bekanntlich durch Mangan(II)-Salze beschleunigt. Diese haben die Aufgabe, 3- oder 4wertiges Mangan zu bilden, das dann mit

¹ CLARE, DREGER: Org. Syntheses 1 (Sammelbd.), 80 (1932) (ASMUS: Organische Synthesen, S. 80). — FUSON, McBURNEY, HOLLAND: J. Amer. chem. Soc. 61, 2346 (1939).

² DINELLI: Ann. Chim. applicata 29, 448 (1939) (Chem. Zbl. 1940 I, 1794).
Ber. dtsh. chem. Ges. 14, 1950 (1881); 15, 1635 (1882).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 461 (1893).

⁴ P. und D. PREISLER: J. physie. Chem. 28, 1099, 1109 (1935) (Chem. Zbl. 1936 I, 311).

⁵ CRIEGER, BÜCHNER: Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 563 (1940).

⁶ CRIEGER, KRAFT, RANK: Liebigs Ann. Chem. 507, 159 (1933).

⁷ H. FISCHER, ÖSTREICHER, ALBERT: Liebigs Ann. Chem. 538, 128 (1939).

⁸ H. FISCHER, DEILMANN: Liebigs Ann. Chem. 545, 22 (1940).

⁹ KIPRIANOW, FRENKEL: Chem. Zbl. 1940 I, 2802.

¹⁰ DAWANKOW, BERLIN: Chem. Zbl. 1940 I, 3522.

der organischen Substanz in Reaktion tritt. Die Kinetik der Reaktionen ist in vielen Arbeiten sehr eingehend untersucht worden¹.

Auch in Pyridinlösung fand Permanganat als Oxydationsmittel Verwendung², teilweise um eine $> \text{CHOH}$ - zur $> \text{CO}$ -Gruppe, teils um eine $-\text{CH}=\text{CH}_2-$ zur Carboxylgruppe zu oxydieren. Nach HEIN wirken Silberionen auf die Oxydation, z. B. von Stilben, ein³. Von BAMBERGER⁴ stammt die merkwürdige Beobachtung, daß ein Gemisch von Permanganat und Formaldehyd Anilin in Nitrosobenzol verwandeln kann.

¹ Zum Beispiel HARCOURT, ESSON: Philos. Trans. Roy. Soc. London 156, 193 (1866). — SKRABAL: Z. anorg. Chem. 42, 1 (1904). — HOLLUTA: Z. physik. Chem. 101, 34, 489 (1922). — LAUNER, YOST: J. Amer. chem. Soc. 56, 2571 (1934). — LIDWELL, BELL: J. chem. Soc. [London] 1955, 1303. — FRESSENDEN, REDMON: J. Amer. chem. Soc. 57, 2246 (1935).

² H. FISCHER, OESTREICHER, ALBERT; H. FISCHER, DEILMANN: a. a. O.

³ HEIN, DANIEL, SCHWEDNER: Z. anorg. Chem. 233, 161 (1937).

⁴ BAMBERGER, TSCHIRMER: Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 1524 (1899).