

KATALYTISCHE OXYDATION VON PRIMÄREN UND SEKUNDÄREN HYDROXYLVERBINDUNGEN MIT SAUERSTOFF AM PLATINKONTAKT IN FLÜSSIGER PHASE

ÜBER KATALYTISCHE OXYDATIONEN—XIV¹

K. HEYNS und L. BLAZEJEWICZ

Aus dem Chemischen Staatsinstitut
Institut für Organische Chemie
Universität Hamburg

(Received 26 October 1959)

Zusammenfassung—Unter milden Bedingungen lassen sich in wässriger Lösung oder in organischen Lösungsmitteln mittels Sauerstoff am Platinkontakt primäre Alkohole je nach den Bedingungen zu Aldehyden oder Carbonsäuren, sekundäre Alkohole zu Ketonen oxydieren. Die Oxydation verschiedenster Alkohole wurde systematisch untersucht. Das Verfahren eignet sich besonders zur präparativen Darstellung langkettiger Aldehyde.

Im Jahre 1823 veröffentlichte Döbereiner² eine Schrift mit dem Titel, *Über neu entdeckte höchst merkwürdige Eigenschaften des Platins* in der er über die kalte Umsetzung von Wasserstoff mit Sauerstoff bei Gegenwart von Platin berichtet. 1845 berichtete Döbereiner³ weiterhin über die Beobachtung, dass Sauerstoff sich bei Gegenwart von Platin und Alkali *viel leichter mit dem Weingeist verbinde*. Verschiedene andere Autoren⁴ jener Zeit fanden, dass Mannit-Lösungen, mit Platin verrührt, reduzierende Substanzen lieferten. In diesen wenigen mehr phänomenologischen und präparativ nicht weiter entwickelten Arbeiten ist die Methode der katalytischen Oxydation vor etwa 100 Jahren stecken geblieben und nicht zu einem präparativ verwendbaren Verfahren entwickelt worden.

Wieland⁵ hat, an die alten Arbeiten anknüpfend, gezeigt, dass fein verteiltes Platin die Oxydation von Alkoholen in wässriger Lösung katalysiert, Er fand, dass bei dieser Reaktion der Wasserstoff vom Alkohol mittels des Katalysators dehydrierend abgespalten und auf einen geeigneten Acceptor wie Sauerstoff oder Methylenblau übertragen wird und sprach aus diesem Grund die Platinkatalyse als Dehydrase-Modell an. Diese Dehydrierungstheorie hat in den Potentialmessungen von Müller und Schwabe⁶ ihre Bestätigung gefunden. Neuerdings wird von Rottenberg und Thürkau⁷ auf Grund von Austauschversuchen mit isotop markiertem H₂O¹⁸ auch eine gleichzeitige Sauerstoff-Aktivierung diskutiert.

Während auf der einen Seite die Verfahren der katalytischen Hydrierung in vielseitigen speziellen Anwendungsformen immer weiter ausgebaut und vervollkommenet

¹ XIII. Mitt. K. Heyns u. M. Beck, *Chem. Ber.* **91**, 1720 (1958).

² J. W. Döbereiner, *Schweigers J. f. Chem. u. Phys.* **38**, 321; **39**, 159 (1823).

³ J. W. Döbereiner, *Liebigs Ann.* **53**, 145 (1845).

⁴ F. von Gorup-Besanez, *Liebigs Ann.* **118**, 259, 273 (1861); F. W. Dafert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **17**, 227 (1887); A. Strecker, *Liebigs Ann.* **93**, 370 (1855).

⁵ H. Wieland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **45**, 484, 2606 (1912); **46**, 3327 (1913); **54**, 2353 (1921).

⁶ E. Müller u. H. Schwabe, *Kolloid Z.* **52**, 163 (1930).

⁷ M. Rottenberg u. M. Thürkau, *Helv. Chim. Acta* **42**, 226 (1959).

wurden, hat andererseits die katalytische dehydrierung bzw. Oxydation bis in die jüngste Zeit hinein kaum eine breitere Bearbeitung und Anwendung gefunden. Erst nachdem gezeigt werden konnte, dass durch Oxydation am Platinkontakt selektive Umsetzungen spezieller Art von Polyoxyverbindungen z.B. Kohlenhydrat-Derivaten durchgeführt werden konnten*, erhielt das Verfahren für zahlreiche wichtige organische Substanzgruppen präparative Bedeutung.

Es zeigte sich, dass primäre Alkoholgruppen bevorzugt vor sekundären oxydiert wurden. So wurde L-Sorbose, glatt zu 2-Keto-L-gulonsäure,⁸ 1,2-Isopropyliden-D-glucufuranose zur entsprechenden D-Glucuronsäure bei erhöhter Temperatur oxydiert.⁹ Zahlreiche Glycoside¹⁰ und am Stickstoff blockierte Aminohexoside¹¹ sind auf diesem Weg in die Uronide überführt worden, und das Verfahren hat sich als Standardmethode zur Darstellung von Uronsäurederivaten entwickelt.

Bei Cycliten, die OH-Gruppen sowohl in axialer wie in äquatorialer Lage besitzen, werden bei der katalytischen Oxydation selektiv axiale OH-Gruppen oxydiert, z.B. wird aus myo-Inosit myo-Inonose-2 erhalten.¹² Die Anwendung dieses Prinzips hat zur Strukturaufklärung einer Reihe unbekannter neuer Inosite¹³ und zu einer Synthese des Streptamins geführt.¹⁴ Ferner sind auch Steroid-Alkohole selektiv oxydiert worden.¹⁵

Systematische Untersuchungen über die Oxydierbarkeit der verschiedensten Typen von Alkoholen, über die Anwendungsbreite des Verfahrens, sowie über die Auffindung von einheitlichen Reaktionsbedingungen für eine spezielle Anwendung lagen bisher nicht vor und sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Mit Hilfe einer Test-Oxydation, in diesem Falle die Oxydationen von Isopropanol zu Aceton, wurde die Einwirkung verschiedener Lösungsmittel, die Art und Vorbehandlung des Katalysators, die Giftwirkung von Zusätzen, die pH-Abhängigkeit und Konzentrationsabhängigkeit überprüft. Unter den optimalen Bedingungen wurden dann die einzelnen Typen von Alkoholen oxydiert. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 1. zusammengefasst. Die Oxydationen wurden fast ausschliesslich in einer heizbaren Theilacker'schen Hydrierapparatur, die die Bestimmung der Sauerstoffaufnahme gestattetet, durchgeführt. Für die Oxydationen bei Siedetemperatur wurde ein Siedekolben konstruiert, der mit einer geschlossenen Umlaufapparatur verbunden war, bei der der Sauerstoff im Kreislauf umgepumpt wurde.

Als günstigste Lösungsmittel, bei denen die Oxydation am schnellsten verläuft, erwiesen sich entweder stark polare wie Wasser oder unpolare Lösungsmittel wie Benzin, n-Heptan. Ketone wie Aceton und Butanon waren noch gut geeignet. Langsame Oxydation erfolgte in Benzol und Essigester, welcher einen erheblichen Sauerstoffblindwert aufwies. Lösungsmittelgemische waren mit Ausnahme von Aceton-Wasser immer weniger brauchbar.

Zur Oxydation in Wasser wurde ein Platin-Kohle-Katalysator (10%ig) verwendet. Dieser erwies sich als sehr giftempfindlich. Abb. 1. demonstriert die Hemmung der

* Zusammenfass. Übers. vergl. K. Heyns und H. Paulsen, *Angew. Chem.* **69**, 600 (1957).

⁸ K. Heyns, *Liebigs Ann.* **558**, 177 (1947).

⁹ C. L. Mehlretter, B. H. Alexander, R. L. Mellies u. C. E. Rist, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 2424 (1951)

¹⁰ C. L. Mehlretter, *Advanc. Carbohydrate Chem.* **8**, 244 (1953).

¹¹ K. Heyns u. H. Paulsen, *Chem. Ber.* **88**, 188 (1955); K. Heyns u. M. Beck, *Ibid.* **90**, 2443 (1957).

¹² K. Heyns u. H. Paulsen, *Chem. Ber.* **86**, 833 (1953).

¹³ L. Anderson, E. S. De Luca, A. Bieder u. G. G. Post, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 1171 (1957); B. Lindberg u. B. Wickberg, *Arkiv. Kemi* **13**, 447 (1959).

¹⁴ K. Heyns u. H. Paulsen, *Chem. Ber.* **89**, 1152 (1956).

¹⁵ R. P. A. Sneeden u. R. B. Turner, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 190 (1955).

Oxydation durch Zusatz verschiedener Ionen. Besonders Calcium-Ion hemmt stark die Oxydation, Aluminium-Ion verlangsamt die Reaktion, Borax ist ohne Einfluss. In abgestandenem, destilliertem Wasser, welches immer etwas Calcium aus dem Glas herauslöst, dauerte die Oxydation von Isopropanol 700 Minuten. In frisch bidestilliertem Wasser und in hochgereinigten Gefäßen war sie bereits in 50 Minuten beendet. Für die Oxydationen in Wasser wurde daher nur frisch bidestilliertes

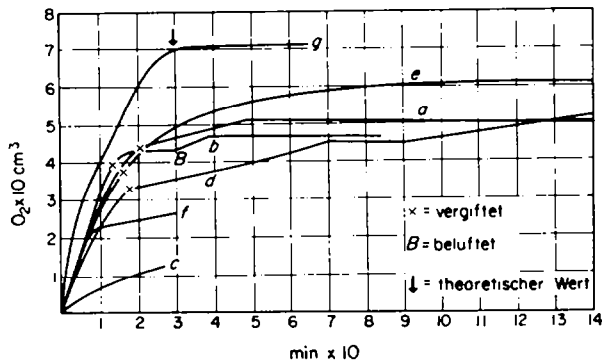


Abb. 1. Die Wirksamkeit von Katalysatorgiften bei der katalytischen Oxydation mit Kohle-Platin-Katalysator.

a, Kaliwasserglas; b, Calciumchlorid; c, Ablauf einer auf Vergiftung mit Calciumchlorid folgenden Dehydrierung; d, Aluminiumchlorid; e, Borax; f, Standard-NaOH; g, nicht vergiftete Dehydrierung.

Lösungsmittel verwendet. Mit steigender Kettenlänge der Alkohole fiel die Giftempfindlichkeit ab. Bei der Oxydation des Benzylalkohols und Phenyläthylalkohols konnten sogar schon Lösungen benutzt werden, die aus aufstehendem destilliertem Wasser und Alkoholen handelsüblicher Reinheit hergestellt worden waren.

In Wasser liessen sich nur die niederen Glieder primärer Alkohole, Isopropanol und Glykole oxydieren. Dabei mussten die optimalen Oxydationsbedingungen für jede Substanz einzeln ermittelt werden, die Oxydationszeiten lagen zwischen 10–30 Stunden, die Temperaturen zwischen 20°–100°, die Konz. bei 2,5 mMol in 25 ml mit 0,3 g Katalysator.

In neutraler Lösung lieferten primäre Alkohole bei der Oxydation Aldehyde, jedoch tritt durch die teilweise Bildung von Säure Hemmung ein, so dass die Ausbeuten gering sind. Bei Zusatz von 1 Mol. Alkali wird die Säure ständig gebunden, die Lösung bleibt alkalisch und liefert in guten Ausbeuten Carbonsäuren. Bei 2-wertigen Alkoholen z.B. Glykol wird bei Gegenwart von 1 Mol Alkali nur eine Hydroxylgruppe oxydiert und es wird die Oxysäure z.B. Glykolsäure erhalten. Innerhalb der homologen Reihe nimmt die Oxydationszeit mit steigender Kettenlänge stark zu. Auch sind die höheren Glieder nicht mehr wasserlöslich. Es lassen sich aber nur homogene Lösungen oxydieren, da sonst der Katalysator zusammenballt und die Oxydation augenblicklich zum Stillstand kommt. Es gelingt, die höheren Glieder bis zum Octylalkohol durch Zusatz von Dioxan oder hydrotrop mit Na-*p*-toluolsulfat¹⁶ in Lösung zu bringen und zu oxydieren, jedoch ist es empfehlenswerter, die Oxydation dann gleich in organischem Lösungsmitteln vorzunehmen. Die

¹⁶ C. Neuberg, *Biochem. Z.* 76, 107 (1916).

Oxydation von sekundären Alkoholen zu Ketonen wird durch den pH-Wert der Lösung nicht wesentlich beeinflusst.

In Wasser nicht mehr lösliche Alkohole wurden in organischen Lösungsmitteln oxydiert. Dabei erwies sich ein reiner Platinkatalysator aus Platindioxyd nach Adams-Shriner¹⁷ wirksamer als ein Kohle-Platin-Katalysator. Eine ausgesprochene Wirkung von Katalysatorgiften, wie sie bei Oxydation in wässriger Lösung auftrat, konnte hier nicht beobachtet werden. Das bei der Oxydation gebildete Wasser, welches sich zum Teil an der Katalysatoroberfläche niederschlägt, scheint für den Verlauf der Oxydation eine bedeutsame Rolle zu spielen, denn die Oxydationen gelingt nur in einem bestimmten Konzentrationsbereich. Bei mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln (n-Heptan, Benzin) scheidet sich, falls die Konzentration zu gross ist, das Reaktionswasser ab, verklebt den Katalysator und bringt so die Reaktion vorzeitig zum Stillstand. Diese Oxydationen sind daher nur in so verdünnten Lösungen durchzuführen, dass das Reaktionswasser vom Lösungsmittel noch aufgenommen werden kann. In zu verdünnten Lösungen ist die Oxydation bemerkenswerterweise auch nicht möglich. Einen Hinweis, dass eine gewisse Menge Wasser an der Katalysatoroberfläche für die Oxydation vorhanden sein muss, geben auch die Beobachtungen über die Vorbehandlung des Adams-Katalysators. Ein Katalysator, der aus lufttrockenem Platindioxyd (Degussa) hergestellt war, zeigte die schnellsten Oxydationsgeschwindigkeiten, speziell getrocknetes oder in feuchter Luft aufbewahrtes Platindioxyd lieferte wesentlich weniger aktive Kontakte. Bei mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln (Dioxan, Butanon) wird das bei der Oxydationsreaktion gebildete Wasser aufgenommen und die Lösung bleibt ständig homogen.

Am schnellsten verlaufen die Oxydationen in n-Heptan, bei dem man aber gerade nur in verdünnten Lösungen arbeiten kann. Für grössere Ansätze (in Konz. bis zu 40 proz) bewährten sich bei sekundären Alkoholen Dioxan und Eisessig, bei primären Alkoholen Butanon. Ferner sind Essigester und Benzol geeignet, da diese noch genügend Wasser zu binden vermögen. Die Oxydationszeiten aller dieser Lösungsmittel sind jedoch erheblich länger.

Einwertige primäre Alkohole liefern nach Aufnahme von 1/2 Mol Sauerstoff den Aldehyd. In n-Heptan liegen die Aldehydausbeuten der niederen Glieder zwischen 50–60 proz. Bei länger-kettigen Alkoholen steigen sie über 90 proz (Palmitinaldehyd), während die Reaktionszeit stark abnimmt. So lässt sich z.B. Dodecylalkohol in 15 Minuten zu Laurinaldehyd oxydieren. Bei Fortsetzung der Oxydation wird in 2 Stunden quantitativ Laurinsäure erhalten. Das dabei in doppelter Menge entstehende Reaktionswasser beeinflusste die Reaktionszeit nicht wesentlich. Das verfahren bietet somit eine sehr einfache Möglichkeit, langkettige Aldehyde in guten Ausbeuten darzustellen.

Doppelbindungen werden bei der katalytischen Oxydation nicht angegriffen, denn ungesättigte Alkohole lassen sich gleichermassen zu Aldehyden oxydieren, z.B. in 1,5 Stunden Tiglylalkohol zu Tiglinaldehyd in 74 proz Ausbeute. In gleicher Weise reagiert Geraniol. Bei der Oxydation von *cis-trans*-Isomeren bleibt die Konfiguration erhalten, so führt die Oxydation von Olein- bzw. Elaidinalkohol zu den entsprechenden Aldehyden. Karrer und Hess¹⁸ haben bereits die katalytische Oxydation von Vitamin A zu Retinin durchgeführt.

¹⁷ R. Adams u. R. L. Shriner, *J. Amer. Chem. Soc.* **45**, 1071 (1923), **46**, 1683 (1924).

¹⁸ O. Karrer u. W. Hess. *Helv. Chim. Acta* **40**, 265 (1957).

Cyclische sekundäre Alkohole (Cyclohexanol) sind sehr leicht in 1–2 Stunden nahezu quantitativ in die entsprechenden Ketone zu überführen. Nach Sneed und Turner¹⁵ verhalten sich alkylsubstituierte cyclische Alkohole ähnlich, allerdings nimmt mit zunehmender Ringverzweigung die Ausbeute ab und die Reaktionszeiten zu. Halogenalkohole lassen sich nicht zu den Ketonen oxydieren, sondern werden völlig abgebaut, so wurde bei der Oxydation von α -Chlorcyclohexanol nur Acetaldehyd als Abbauprodukt erhalten. Aromatische sekundäre Alkohole entsprechen in ihrem Verhalten den cyclischen Verbindungen. Auch sie liefern annähernd quantitative Ausbeuten bei allerdings erhöhter Reaktionszeit.

Bei den aliphatischen sekundären Alkoholen wächst die Reaktionszeit mit der Kettenlänge. Sie variiert von 30 Minuten bei Isopropanol bis zu 4 Tagen bei Octanol-2. Alkoholische Gruppen in 2-Stellung sind leichter oxydierbar als in 3-Stellung, also in der Mitte der Kette. Alkohole mit verzweigter Kohlenstoffkette geben schlechtere Ausbeuten, ferner scheint die Oxydation zu C_6 -Ketonen besonders erschwert zu sein. Einzelheiten der Oxydation der verschiedenen Alkohole sind aus der Tabelle 1 ersichtlich. Im experimentellen Teil sind einige Beispiele aufgeführt. Die nicht gesondert genannten Oxydationen entsprechen in den Reaktionsbedingungen denen der in der Tabelle 1 gekennzeichneten Beispiele.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Herstellung des Katalysators

(a). *Platin-Kohle-Katalysator*^a: 76,2 g Carboraffin wurden mit halbkonzentrierter Salzsäure dreimal ausgekocht, abgesaugt und chlorfrei gewaschen. Die gereinigte Kohle wurde in 1,5 l Wasser suspendiert, 7,5 g Platin als H_2PtCl_6 in 80 cc Wasser gelöst und 15 cc konzentrierter Salzsäure zugefügt. Dann wurde bei Zimmertemperatur hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug in $8\frac{1}{2}$ Stn 3,6 l. Der Katalysator wurde abgesaugt, chlorfrei gewaschen und getrocknet. Ausb. 74 g.

(b). *Herstellung von Platindioxyd*: Erfolgte nach Adams¹⁷ aus $(NH_4)_2PtCl_6$ in einer Platinschale. Ein in einer Porzellanschale statt einer Platinschale erschmolzener Katalysator war häufig inaktiver. Die besten Ergebnisse wurden mit einem Platindioxyd-Katalysator der Firma Degussa erzielt, der in gleichbleibender Aktivität geliefert wird.

(c). *Lösungsmittel*: Es wurden reinste Handelspräparate verwendet. n-Heptan wurde über Natrium getrocknet und destilliert. Eisessig wurde mit $KMnO_4$ in üblicher Weise stabilisiert. Dioxan, puriss, "Merck" enthält Acetaldehyd, Spuren Glycolacetal und Peroxyd und war als Lösungsmittel für Oxydationen nur dann geeignet, wenn es über eine Al_2O_3 -Säule (Woelm, basisch) gereinigt und fraktioniert destilliert wurde. Als Lösungsmittels angewendetes Dioxan wurde stets auf diese Art gereinigt.

2. Oxydationen von primären Alkoholen

(a). *Modelloxydationen von n-Butanol in Wasser und n-Heptan* 0,19 g n-Butanol, 25 cc Wasser, 5,0 cc N-NaOH, 0,25 cc Dioxan und 0,3 g Platin-Kohle-Katalysator wurden in eine Schüttelente gebracht, die auf die Oxydationstemperatur von 80° angeheizt war. Das Substrat wurde mit Luft geschüttelt und der verbrauchte Sauerstoff manometrisch bestimmt. Nach 17 Std waren 85 cc Sauerstoff aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurden die Natrium-Ionen mit Lewatit C (H^+ -Form) entfernt und im Durchlauf 0,23 g n-Buttersäure durch Titration gefunden. Ausb. theoretisch. Buttersäurephenylphenacyl ester F. 82° .

Die Oxydation von n-Butanol in n-Heptan zu n-Butyraldehyd wurde wie Vers. 2b ausgeführt. Es wurden 0,27 g n-Butanol in 15 cc n-Heptan mit 0,18 g zunächst vorhydriertem Platindioxyd bei 40° mit Luft statt Sauerstoff oxydiert. In 5 Std wurden 44 cc (96% d.Th.) Sauerstoff aufgenommen. 0,55 g n-Butyraldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon F. $103\text{--}107^\circ$ (57% d. Th.), umkrist aus Petroläther F. 121° . Die Titration ergab, dass 10% des Alkohols zu Buttersäure weiteroxydiert worden war.

TABELLE I

Substrat	Lösungsmittel	Katalysator	Oxydationszeit in Stdn.	Oxydationstemperatur in C°	Oxydationsprodukt	Ausbeute in %	Beding. Nr. im experiment. T.	Bemerkungen
<i>Primäre Alkohole</i>								
<i>(a) Aliphatische, gesättigte, einwertige Alkohole</i>								
Äthanol	Wasser	Pt-C	$\frac{1}{2}$	20	Essigsäure	100	2a	alkalisch
n-Propanol	Wasser	Pt-C	11	66	Propionsäure	98	2a	alkalisch
n-Butanol	n-Heptan	PtO ₂	5	41	Butyraldehyd	57	2a	
	Eisessig	PtO ₂	46	15	desgl.	33	2a	
	Wasser	Pt-C	17	80	Buttersäure	100	2a	alkalisch Dioxan
n-Pentanol	n-Heptan	Pt-C	5	60	Valeraldehyd	51	2b	
	Dioxan	PtO ₂	12	17	desgl.	29	2a	79% O ₂ Ums
	Eisessig	PtO ₂	13	19	desgl.	39	2a	
n-Hexanol	Pivalinsäure	PtO ₂	68	61	desgl.	33	2a	sehr unrein alkalisch
	Wasser	Pt-C	25	93	Capronsäure	99	2k	Dioxan
n-Heptanol	n-Heptan	PtO ₂	1	60	Önanthaldehyd	26	2b	135% O ₂ Ums
					Laurinaldehyd	77	2b	
Dodecylalkohol	n-Heptan	PtO ₂	$\frac{1}{3}$	60	desgl.	78	2c	präparativ
Myristinalkohol	n-Heptan	PtO ₂	2	60	Laurinsäure	96	2d	
	n-Heptan	PtO ₂	$\frac{1}{3}$	60	Myristinaldehyd	91	2h	
Cetylalkohol	n-Heptan	PtO ₂	7	59	Palmitinaldehyd	95	2i	
Stearylalkohol	n-Heptan	PtO ₂	$\frac{1}{2}$	60	Stearylaldehyd	77	2k	
<i>(b) Aliphatische, gesättigte mehrwertige Alkohole</i>								
Glykol	Wasser	Pt-C	11	Siedetemp.	Oxalsäure	51	2m	alkalisch
	Wasser	Pt-C	6	desgl.	Glykolsäure	100	2l	1 Mol Alkali
Butandiol -1,4	Wasser	Pt-C	32	desgl.	Bernsteinsäure	55	2m	alkalisch
Dekandiol -1,10	n-Heptan	PtO ₂	1,5	60	Sebacinaldehyd	54	2n	
<i>(c) Aliphatische, ungesättigte, einwertige Alkohole</i>								
Tiglylalkohol	n-Heptan	PtO ₂	2	60	Tiglinaldehyd	77	2e	
Geraniol	n-Heptan	PtO ₂	1,5	60	Citral	63	2e	14% reiner Aldehyd
	n-Heptan	PtO ₂	3	60	Oleinaldehyd	47	2f	
Elaidinalkohol	n-Heptan	PtO ₂	3	60	Elaidinaldehyd	Rohprod. 73 Rohp.	2f	22% reiner Aldehyd

TABELLE 1 (contd)

Substrat	Lösungsmittel	Katalysator	Oxydations-		Oxydations-	Ausbeute Beding.		Bemerkungen	
			zeit in Stdn.	tem- peratur in C°		produkt	in %		Nr. im experi- ment. T.
<i>(d) Aromatische Alkohole</i>									
Benzyl- alkohol	n-Heptan	PtO ₂	1	60	Benzal- dehyd	78	2g	alkalisch + Toluolsulfo- säure	
	Wasser	Pt-C	10	Siede- temp.	Benzoe- säure	97	2g		
Phenyl- äthyl- alkohol	n-Heptan	PtO ₂	1,5	60	Phenylacet- aldehyd	34	2b	alkalisch + Toluolsulfo- säure	
	Wasser	PtC	12	Siede- temp.	Phenylessig- säure	90	2g		
<i>Sekundäre Alkohole</i>									
<i>(a) Aliphatische Alkohole</i>									
Isopropanol	n-Heptan	PtO ₂	$\frac{1}{2}$	17	Aceton	91	3a	ohne Alkali	
	Wasser	Pt-C	1	60	desgl.	85	2a		
	Dioxan	PtO ₂	23	17	Aceton	63	3a		
n-Pentanol- 2	Essigester	Pt-C	342	18	desgl.	76	3a	präparativ	
	n-Heptan	PtO ₂	1	17	Pentanon-2	77	3a		
Pentanol-3	Normal- Benzin	PtO ₂	8,5	20	desgl.	62	3a	3a	
	Dioxan	PtO ₂	24	18	desgl.	54	3a		
	n-Heptan	PtO ₂	5,5	16	Pentanon-3	71	3a		
n-Hexanol-2	Eisessig	PtO ₂	120	32	desgl.	70	3a	3a	
	n-Heptan	PtO ₂	6	17	Hexanon-2	56	3a		
Methyliso- butylcar- binol	Dioxan	PtO ₂	24	20	desgl.	75	3a	3a	
	Dioxan	PtO ₂	26	20	Methyliso- butylketon	56	3a		
Octanol-2	n-Heptan	PtO ₂	96	20	Octanon-2	80	3a		
<i>(b) Alicyclische und aromatische Alkohole</i>									
Cyclopenta- nol	n-Heptan	PtO ₂	$\frac{3}{4}$	20	Cyclopenta- non	82	3b	wird abge- baut	
Cyclohexa- nol	n-Heptan	PtO ₂	1,5	20	Cyclohexa- non	92	3b		
	Normal- Benzin	PtO ₂	4	18	desgl.	90	3b		
α-Chlor- cyclo- hexanol	Normal- Benzin	Pt-C	24	48	desgl.	60	3b		
	Essigester	PtO ₂	8	20	desgl.	59	3b		
Cyclohepta- nol	Dioxan	PtO ₂	—	18	Acetal- dehyd	—	3b		
	n-Heptan	PtO ₂	1	17	Cyclohep- tanon	99	3b		
Benzhydrol	n-Heptan	PtO ₂	23	37	Benzophenon	98	3c		Lit. 15
	Essigester	PtO ₂	18	20	2-Methyl- cyclohexa- non	50			

(b). *Oxydation von Dodecylalkohol zu Laurinaldehyd in n-Heptan* 0,64 g Dodecylalkohol in 20 cc n-Heptan wurden mit 0,18 g Platindioxyd in die Schüttelente einer Theilacker'schen Hydrierapparat gebracht. Die Luft wurde durch dreimaliges Evakuieren gegen Wasserstoff ersetzt und der Katalysator unter Schütteln vorhydriert. 40 cc Wasserstoff wurden aufgenommen. Der Wasserstoff wurde durch dreimaliges Evakuieren durch Sauerstoff ersetzt, die Schüttelente auf die Oxydationstemperatur von 60° gebracht und nunmehr mit Sauerstoff geschüttelt. Nach 15 min. waren 42 cc Sauerstoff (104% d. Th.) aufgenommen. 1,25 g Rohhydrazon F. 92°, ergaben nach Umkristallisation 0,97 g bei 105° schmelzendes Laurinaldehyd-2,4-dinitrophenyl-hydrazon (76% d. Th.).

(c). *Oxydation von Dodecylalkohol zu Laurinaldehyd in Methyläthylketon*: 2,87 g Dodecylalkohol in 30 cc Methyläthylketon wurden mit 0,19 g Platindioxyd in die Schüttelente gegeben und der Katalysator bei Zimmertemperatur vorhydriert. Nach Aufnahme von 52 cc Wasserstoff wurde der Wasserstoff durch Sauerstoff ersetzt, die Schüttelente auf 40° angeheizt und mit Sauerstoff geschüttelt. Nach 42 Std waren 188 cc Sauerstoff (103% d. Th.) aufgenommen. Nach vollständiger Abtrennung des Butanons wurde in Isopropanol aufgenommen und das 2,4-Dinitrophenylhydrazon gefällt. 4,4 g Laurinaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, F. 93–101° (78% d. Th.).

(d). *Oxydation von Dodecylalkohol zu Laurinsäure in n-Heptan* 0,67 g Dodecylalkohol in 25 cc n-Heptan wurden mit 0,19 g Platindioxyd bei 60° wie bei Versuch 2 b oxydiert. Die Oxydation kam nach Aufnahme von 82 cc Sauerstoff (98% d. Th.) nach 2 Std zum Stillstand. Die Lösung wurde vom Katalysator befreit, mit Natronlauge ausgezogen und nach Ansäuern die Laurinsäure ausgeäthert. Ausb. 0,74 g (87% d. Th.) F. 40–47°. Papierchromatisch mit Laurinsäure identisch¹⁹ (*R_f*-Wert 0,49).

(e). *Tiglylaldehyd aus Tiglylalkohol*: 0,19 g Platindioxyd wurden in 15 cc n-Heptan bei Zimmertemp. vorhydriert. Der Wasserstoff wurde durch reinen Sauerstoff ausgetauscht, die Ente auf die Oxydationstemperatur 60° gebracht, 0,32 g Tiglylalkohol in 15 cc n-Heptan eingefüllt und mit Sauerstoff geschüttelt. Die Oxydation wurde nach Aufnahme der theoretisch zu erwartenden Menge Sauerstoff (44 cc) nach 2 Std abgebrochen. Es wurden 0,75 g Tiglylaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon F. 214° (77% d. Th.) erhalten. Umkristallisieren aus Chloroform. F. 215–216°.

$C_{11}H_{13}N_4O_4(264,2)$ Ber. C 50,01 H 4,54 N 21,05
Gef. C 50,00 H 4,58 N 21,21

(f). *Oxydation des Oleylalkohols in n-Heptan*: Während handelsüblicher Oleylalkohol unter den angewendeten Bedingungen nicht oxydierbar war, konnten seine durch chromatographische Reinigung an Al_2O_3 (Woelm, neutral) gewonnenen isomeren Bestandteile Oleinalkohol und Elaidinalkohol oxydiert werden.

(1) *Oleinaldehyd aus Oleinalkohol*: 0,20 g Platindioxyd in 15 cc n-Heptan wurden wie bei Versuch 2 (e) vorhydriert, anschliessend 0,83 g Oleinalkohol in 15 cc n-Heptan zugegeben und wie bei 2(e) bei 60° oxydiert. Nach Aufnahme von 40,5 cc Sauerstoff in 3 Std (110% d. Th.) wurde abgebrochen. 0,64 g Oleinaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (47% d. Th.) welches nach einmaligen Umkristallisieren aus Methanol bei 68–69° schmolz.

$C_{31}H_{51}N_4O_4(446,6)$ Ber. C 64,54 H 8,58 N 12,55%
Gef. C 64,24 N 8,48 N 12,71%

(2) *Elaidinaldehyd aus Elaidinalkohol*: Wie bei Oleinalkohol 0,83 g mit 0,20 g Platindioxyd in 15 cc n-Heptan bei 60° oxydieren. Nach 3 Std betrug die Sauerstoffaufnahme 35 cc (theoretischer Wert). 0,96 g Rohhydrazon (73% d. Th.). Umkristallisieren aus Petroläther und Methanol ergab ein bei 104–105° schmelzendes 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

$C_{31}H_{51}N_4O_4(446,6)$ Ber. C 64,54 H 8,58 N 12,55%
Gef. C 63,97 H 8,76 N 13,13%

(g). *Modell-Oxydation von Benzylalkohol in Wasser und Heptan*: 0,31 g Benzylalkohol, 25 cc Wasser, 7 cc 0,1N-Na-Toluolsulfonat, 8,4 cc N-NaOH und 0,3 g Platin-Kohle-Katalysator wurden unter Luftfeinleiten am Rückfluss erhitzt, bis die Lösung nach, 10 Std homogen war. Nach dem Ansäuern wurde Benzoesäure in 97% d. Th. Ausbeute isoliert.

0,42 g Benzylalkohol in 25 cc n-Heptan wurden mit 0,18 g Platindioxyd wie 2 b bei 60° oxydiert.

¹⁹ H. P. Kaufmann u. W. H. Nitsch, *Fette Seifen Austreichmittel* 56, 154 (1954).

Nach 1½ Std wurden 47 cc Sauerstoff aufgenommen. Es wurden 78% d. Th. Benzaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon erhalten.

(h). *Myristinaldehyd aus Myristinalkohol*: 0,78 g Myristinalkohol in 25 cc n-Heptan wurden mit 0,17 g Platindioxyd bei 60° wie 2(b) oxydiert. In 25 Min wurden 44 cc Sauerstoff (105% d. Th.) aufgenommen. 1,3 g Rohhydrazon ergab nach Umkristallisieren aus Benzin Myristinaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon in 91% Ausb.

(i). *Palmitinaldehyd aus Cetylalkohol*: 0,78 g Cetylalkohol wurde wie 2(b) oxydiert. Nach 7½ Std war die theoretische Menge Sauerstoff (37 cc) aufgenommen. 1,28 g Palmitinaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, F. 95° (95% d. Th.).

(k). *Stearylaldehyd aus Stearylalkohol*: 0,87 g Stearylalkohol wurde wie 2(b) oxydiert. Nach 30 Min. 40 cc Sauerstoffaufnahme. 1,32 g Stearylaldehyddinitrophenylhydrazon, F. 107–108° (92% d. Th.).

(l). *Modell-Oxydation von Äthylenglykol zu Glykolsäure in Wasser*: 0,34 g Glykol in 25 cc Wasser, 9,5 cc N-NaOH mit 0,3 g Platin-Kohle-Katalysator wurden bei Siedetemperatur mit Luft in einer Umlaufapparatur oxydiert. Nach 6 Std waren 140 cc Sauerstoff aufgenommen. Die Aufarbeitung der oxydierten Lösung ergab, durch Titration, 0,43 g Glykolsäure. Oxalsäure war nicht nachweisbar. Das Papierchromatogramm zeigte nur Glykolsäure. R_f -Wert 0,47.¹⁹ Die Ausbeute ist theoretisch.

(m). *Modelloxydation von Äthylenglykol zu Oxalsäure in Wasser*: 0,21 g Glykol in 25 cc Wasser, 7,1 cc N-NaOH und 0,3 g Platin-Kohle-Katalysator wurden bei Siedetemperatur mit Luft oxydiert. Nach 11 Std waren 187 cc Sauerstoff aufgenommen. 51% Oxalsäure als Ca-Oxalat. Verbindungen mit Carbonylfunktionen waren in der Oxydationslösung nicht nachweisbar.

(n). *Sebacindialdehyd aus Decandiol-1,10*: 0,7 g Decandiol wurde in 25 ml Heptan wie Versuch 2(b) bei 60° oxydiert. Nach 1,5 Std waren 1 Mol Sauerstoff aufgenommen. Es ergab sich in 54% Ausb. ein Hydrazon F. 147°, das identisch mit dem von Weygand und Mitarbeitern²¹ beschriebenen Sebacindialdehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon ist.

3. Oxydation von sekundären Alkoholen

(a). *Octanon 2 aus n-Octanol-2*: 0,46 g Octanol-(2) in 15 cc n-Heptan wurden wie Versuch 2(b) mit 0,19 g Platindioxyd bei 20° mit Sauerstoff oxydiert. Nach 4 Tagen waren 37 cc Sauerstoff (87% d. Th.) aufgenommen. 0,95 g Rohhydrazon. Nach Reinigung an Bentonit-Kieselgur²⁰ wurden 0,61 g Octanon-(2)-2,4-dinitrophenylhydrazon (80% d. Th.) erhalten. Umkristallisiert aus Petroläther F. 69°.

(b). *Oxydation von Cyclopentanol*: 0,40 g Cyclopentanol in 10 cc n-Heptan und 0,20 g Platindioxyd wurden bei 20° mit Sauerstoff wie Versuch 2(b) oxydiert. Nach 40 Min. waren 47 cc Sauerstoff (82% d. Th.) aufgenommen. 1,0 g Cyclopentanon-2,4-dinitrophenylhydrazon, F. 143°. Umkristallisieren aus Alkohol-Essigester F. 144–145°. Ausb. 82% d. Th.

(c). *Oxydation von Benzhydrol*: 0,76 g Benzhydrol in 75 cc n-Heptan wurden bei 37° mit 0,19 g Platindioxyd und Sauerstoff wie Vers. 2(b) oxydiert. Nach 23 Std waren 48 cc Sauerstoff aufgenommen (99% d. Th.) Nach Abdampfen des Lösungsmittels 0,145 g Benzophenon (98% d. Th.). Benzophenonoxim F. 144,5°.

²⁰ J. A. Elvridge u. M. Whalley, *Chem. & Ind.* 589 (1955).

²¹ F. Weygand, G. Eberhardt, H. Linden, F. Schäfer u. F. Eigen, *Angew. Chem.* 65, 525 (1953).