

(0,5–5 mm) untersucht. Diesen Einfluß in einem weiteren Bereich genauer zu untersuchen, sind wir an der Arbeit. Dieser Einfluß der Korngröße muß nun so festgestellt werden, daß man auf jede beliebige Korngröße inter- bzw. extrapolieren kann. Dann wird sich einerseits vermutlich die reine Materialkonstante herausarbeiten lassen. Diese Abhängigkeit andererseits von der Korngröße allein, im wesentlichen also vom Verhältnis Oberfläche zu Masse, wird alsdann erst ermöglichen, die Reaktionsgeschwindigkeiten bei großstückigem Koks, also im Generatorprozeß einerseits und bei extrem feinkörnigem Koks, also in der Brennstaubfeuerung andererseits voll zu erfassen. [A. 195.]

Der reversible Austausch der Oxydationsstufen zwischen Aldehyden oder Ketonen einerseits und primären oder sekundären Alkoholen andererseits^{1) 2)}.

Von Dr. WOLFGANG PONNDORF.

Mitgeteilt aus dem Laboratorium der Firma Anton Deppe
Söhne, Hamburg-Billbrook.

(Eingeg. 26./9. 1925.)

Unter dem Titel „Austausch der funktionellen Gruppen zwischen zwei Molekülen. Übergang der Alkohol-funktionen in die Aldehydfunktion und umgekehrt“ hat A. Verley vor kurzem eine Arbeit veröffentlicht³⁾, deren wesentliche Ergebnisse ich bereits Ende 1924 in einer deutschen Patentanmeldung niedergelegt habe. Es wird in jener Arbeit gezeigt, daß man durch Aluminiumäthylat oder Magnesiumäthylat einen primären Alkohol und Aldehyd zum Austausch der Oxydationsstufen oder, wie Verley sich ausdrückt, zum Austausch der funktionellen Gruppen — $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ und — CH_2OH veranlassen kann. Es entsteht also z. B. aus Citronellal und Äthylalkohol durch Einwirkung von Äthylaluminat Citronellol und Acetaldehyd.

Zur Feststellung der Priorität dieser Beobachtung möchte ich vor der eingehenderen Beschreibung der Reaktion auf die vorhandene Literatur kurz eingehen.

Die ersten Beobachtungen über einen Austausch der Oxydationsstufen von primären Alkoholen und Aldehyden sind von Lüttringhaus in dem D. R. P. 384351 der Badischen Anilin- und Sodafabrik mitgeteilt worden. Allerdings ist der Verlauf der Reaktion dort nicht völlig erkannt worden, da nach

¹⁾ Drei hintereinander erschienene Arbeiten (Bl. 37, S. 537–548) veranlassen mich, früher und weniger vollkommen, als ich beabsichtigte, in dieser und demnächst folgenden Veröffentlichungen über Ergebnisse von Arbeiten zu berichten, welche ich in der Zeit v. 1922–1925 im Laboratorium der Firma Anton Deppe Söhne in Hamburg im Verfolg technischer Probleme ausgeführt habe.

²⁾ Nachdem die vorliegende Arbeit abgeschlossen war, kam mir die Arbeit von A. Meerwein u. R. Schmidt (A. 444, 221) in die Hand, in der ebenfalls das Prinzip des Oxydationsstufenaustausches behandelt wird, und in der mit Äthylalkohol und Äthylaluminat und Magnesiumalkoholaten Aldehyde und Ketone reduziert werden. Da ich mit Äthylalkohol und Äthylaluminat nur im Anfangsstadium meiner Versuche im Jahre 1922 gearbeitet habe, möchte ich meine Arbeit nicht mehr umarbeiten und so ihre Veröffentlichung noch weiter verzögern, sondern gehe nur in Anmerkungen auf die Arbeit von M. u. S. ein, wenn sich meine Ansichten und Ergebnisse von denen von Meerwein und Schmidt unterscheiden.

³⁾ Verley, Bl. 37, S. 537–541.

dem Patentanspruch aktiviertes Magnesium den Oxydationsstufenaustausch zwischen Aldehyden und Äthylalkohol bewirken soll⁴⁾ u. ⁵⁾.

Außerdem ist von C. H. Milligan und E. E. Reid⁶⁾ durch Überleiten von Dämpfen von Äthylalkohol und Aldehyden über einen Cerkatalysator eine Übertragung von Wasserstoff an die Aldehyde bewirkt worden. Es ist so z. B. gelungen, Heptaldehyd zu Heptylalkohol zu reduzieren. Da dabei Äthylalkohol zu Acetaldehyd und Wasserstoff zerfallen sein muß, was ja nach den ähnlichen Versuchen von Nef⁷⁾, Ipatiew⁸⁾ und Sabatier und Senderens⁹⁾ bekannt ist, kann man dieses Reduktionsverfahren auch als einen Austausch der Oxydationsstufen betrachten. Zwischen diesen Versuchen mit Cerkatalysator, die auch nur bei wenigen Stoffen leidliche Ausbeuten lieferten, und dem Austausch der Oxydationsstufen zwischen Alkohol und Aldehyden mittels Aluminiumäthylat besteht ein grundlegender Unterschied darin, daß mit Cerkatalysator die Reaktion nur eindeutig verläuft, während durch Aluminiumalkoholat ein verschiebbarer Gleichgewichtszustand des Oxydationsstufenaustausches von Alkoholen und Aldehyden geschaffen wird, den man dann durch Herausnehmen eines Stoffes der höheren oder niederen Oxydationsstufe in beliebigem Sinne verschieben kann. Die Versuche von Milligan und Reid haben also einen ganz anderen Charakter und sind im wesentlichen eine eigenartige Reduktionsmethode¹⁰⁾.

Nachdem von Lüttringhaus der Austausch der Oxydationsstufen zum erstenmal bewußt beobachtet und beschrieben worden war, habe ich angegeben, daß Magne-

⁴⁾ Ich habe mich gegen diese Anschauung bereits 1922 in einem Einspruch gegen die Erteilung des Patentes gewandt und den von der Ansicht des Anmelders abweichenden Verlauf durch ein Beispiel wahrscheinlich gemacht. Über die Bedeutung der Reaktion bin ich mir damals allerdings noch nicht klar gewesen. Es kam mir nur darauf an, nachzuweisen, daß nach dem Verfahren der B. A. S. F. Magnesiumäthylat im Gegensatz zu der Behauptung des Anmelders Träger der Reaktion sei, und daß bei Gegenwart von Alkoholat die Bildung von Alkohol aus Aldehyd nach den Arbeiten von Claisen und Tschischchenko zu erwarten sei. (B. 20, 646 [1887]; C. 1906, II, 1309 u. 1552.) Gegen die Erteilung eines solchen Patentes lagen geschäftliche Interessen vor, da nach einem ähnlichen Verfahren zur Zeit der Auslegung der Patentanmeldung der B. A. S. F. bereits im Betrieb der Firma Anton Deppe Söhne gearbeitet wurde.

⁵⁾ Meerwein und Schmidt halten es für möglich, daß in genanntem Patent tatsächlich metallisches Magnesium die Rolle des Katalysators übernimmt. Ich kann mich dieser Ansicht nicht anschließen, da Magnesium erst bei viel höherer Temperatur zu ähnlichen Wirkungen Anlaß gibt. (Ehrenfeld, C. 1903, 758.)

⁶⁾ Am. Soc. 44, 202; und C. 1922, III, 496.

⁷⁾ Nef, Ann. 318, 187 [1901].

⁸⁾ Ipatiew, B. 34, 3579; B. 35, 1058 usw. siehe Lehrbuch Meyer-Jacobson, II. Auflage, 1, 218.

⁹⁾ Sabatier und Senderens, C. r. 136, 738, 921, 983.

¹⁰⁾ Meerwein und Schmidt (Ann. 444, 222 [1925]) bringen noch weitere Beobachtungen aus der Literatur über Reduktionen, welche auf den Oxydationsstufenaustausch zurückzuführen sind. Ich führe noch an die Arbeiten von Diels und Rhodius (B. 42, 1072 [1909]) und Tiemann (B. 31, 2989 [1898]) und bin überzeugt, daß diese Beispiele unbewußter Vorbenutzung sich noch vermehren lassen. Bei dieser Gelegenheit möchte ich erwähnen, daß die Schwierigkeiten, die das heutige Patentgesetz der Patentierung von Verfahren, für die eine unbeabsichtigte und unerkannte Vorbenutzung vorliegt, bereitet, dazu führen muß, daß mit dem weiteren Anwachsen der Literatur die wirkliche Patentierung eines Verfahrens immer fraglicher wird.

siumalkoholat bzw. Aluminiumalkoholat die Umlagerung bewirkt (vgl. Anmerkung 4).

Die Priorität der Beobachtung der von Verley beschriebenen Reaktion kommt also Lüttringhaus und mir zu und stammt aus den Jahren 1920 und 1922. Die Erkenntnis des Wertes und des Verlaufes der Reaktion ist mir allerdings erst im Jahre 1924 gekommen, aber immerhin noch längere Zeit vor der Veröffentlichung von Verley¹¹⁾.

Außer den nun bekannt gewordenen Resultaten habe ich im Jahre 1924 noch folgende Beobachtungen gemacht und in einer Patentanmeldung, die am 4. 12. 1924 im Reichspatentamt eingegangen ist, niedergelegt:

1. Träger der Reaktion ist nicht nur Aluminiumalkoholat oder Magnesiumalkoholat, sondern es liegt eine allgemeine Reaktion der Alkoholate vor¹²⁾.
2. Außer primären Alkoholen und Aldehyden können auch Ketone und sekundäre Alkohole und diese wieder kreuzweise gegeneinander durch Alkoholate zum Austausch der Oxydationsstufen veranlaßt werden¹³⁾.
3. Es besteht eine spezifische Neigung einzelner Stoffe zur höheren oder niederen Oxydationsstufe im Gleichgewicht solcher Mischungen, und bei geeigneter Auswahl der Reaktionskomponenten können mit dieser Methode Reduktionen oder Oxydationen der funktionellen Gruppen hochempfindlicher Körper ausgeführt werden, die von keiner anderen Methode hinsichtlich Ausbeute erreicht werden¹⁴⁾.

Nach diesen Darlegungen will ich meine Ergebnisse zwecks Erhaltung der Einheitlichkeit und Verständlichkeit in ihrer Gesamtheit kurz mitteilen.

Experimenteller Teil.

Der erste Versuch, an dem ich die Wirkung des Aluminiumalkoholates als Katalysator des Oxydationsstufenaustausches beobachtete, war folgender (vgl. Anmerkung 4):

100 g Äthylalkohol, 20 g Aluminiumäthylat, 50 g Benzaldehyd wurden zum Sieden erhitzt, und in dem überdestillierenden Äthylalkohol wurde eine schon durch den Geruch deutlich festzustellende Menge Acetaldehyd nachgewiesen. Aufgearbeitet wurde der Versuch nicht. Dagegen wurde versucht, Zimtaldehyd mittels Äthylalkohol und Aluminiumäthylat zu reduzieren¹⁵⁾. Dabei

¹¹⁾ Ob Meerwein und Schmidt Anspruch darauf erheben, diese Beobachtung noch früher gemacht zu haben, muß die weitere Erörterung geben.

¹²⁾ In diesem Punkte gehen meine Ergebnisse über die von Meerwein und Schmidt hinaus.

¹³⁾ Die Möglichkeit des Oxydationsstufenaustausches von Ketonen und primären Alkoholen haben Meerwein und Schmidt inzwischen beschrieben. Noch nicht beschrieben ist die Verwendung von sekundären Alkoholen zum Oxydationsstufenaustausch. Sekundäre Alkohole stellen besonders geeignete Reduktionsmittel dar.

¹⁴⁾ Die guten Ausbeuten die von Meerwein und Schmidt bei einem nach meiner Ansicht ungünstigen Spezialfalle erhalten wurden, scheinen dem zu widersprechen. Ich halte trotzdem die Möglichkeit, nach Belieben besonders geeignete primäre oder sekundäre Alkohole zu Reduktionen zu verwenden, für vorteilhaft und erwarte bei weiterer Durcharbeitung meines Verfahrens noch bessere Ausbeuten. Bei der Reduktion von empfindlichen Ketonen dürfte die Überlegenheit meiner Methode am deutlichsten sein.

¹⁵⁾ Ein von einem damaligen Mitarbeiter ausgeführter Versuch vom 31. 7. 1922, bei dem 320 g Äthylalkohol (99 %ig), 48 g Aluminiumäthylat und 160 g Zimtaldehyd angewandt wurden, lieferte nach achtstündigem Sieden am erwärmten Rück-

wurden aber schlechte Ausbeuten erhalten. Daraufhin wurden die Versuche eingestellt und erst 1924 wieder aufgenommen und führten zu den schon oben zusammengestellten Resultaten, für die nun Beispiele gebracht werden sollen¹⁶⁾.

Zunächst wurde versucht, den Äthylalkohol durch einen anderen geeigneteren Alkohol zu ersetzen. Die Verwendung von Benzylalkohol führte zum Erfolg.

I. Darstellung von Zimtalkohol und Benzaldehyd aus Zimtaldehyd und Benzylalkohol mittels Aluminiumbenzylat.

200 g frisch destillierter Zimtaldehyd, 400 g wasserfreier Benzylalkohol, 40 g Aluminiumbenzylat¹⁷⁾ werden im Vakuum von etwa 10–20 mm in einer geeigneten Apparatur (1 l-Rundkolben, Aufsatz, absteigender Liebigkühler) zum Sieden gebracht, und es wird langsam ein Gemisch von Benzaldehyd und Benzylalkohol aus dem

flußkühler, Abtreiben des Sprits und Überdestillieren des Zimtalkoholes mit Wasserdampf, Aufnehmen des Z. in Benzol, und Vertreiben des Benzols, bei der folgenden Vakuumdestillation (9 mm) außer Vorläufen folgende Fraktionen:

1.	122–131 °	36,0 g	ohne Erstarrungspunkt
2.	131–135 °	12,0 g	E. P. + 12 °
3.	135–142 °	20,2 g	E. P. + 18 °
4.	142–145 °	3,5 g	E. P. + 15 °

71,7 g = 44,8 % des angewendeten Zimtaldehyds

an einem in der Qualität sehr mangelhaften rohen Zimtalkohol. Warum dieser Versuch soviel ungünstiger ausfiel als der ganz ähnliche Versuch von Meerwein und Schmidt (a. a. O. S. 232), welche nur in der Kälte arbeiteten, ist mir noch nicht verständlich.

¹⁶⁾ Den technischen und wissenschaftlichen Wert des Oxydationsstufenaustausches habe ich anfangs nicht erkannt (vgl. Anm. 4) und möchte zur Klarstellung meines Anteils an der Erkennung der beschriebenen Reaktion den Gang meiner Ideen und Arbeiten kurz skizzieren. Auf die vorliegende Reaktion wurde ich hingeletet durch Versuche, Zimtalkohol nach der Reaktion von Tschischchenko herzustellen. Dies gelang zunächst nicht, da Zimtaldehyd dabei weitgehend verharzt, besonders wenn man die relativ träge Reaktion durch Erwärmen unterstützt. Ich fand dann, daß die Verwendung von viel Alkoholat (gleiche Teile Zimtaldehyd und Benzylaluminat) in der Kälte eine gute Ausbeute an Zimtalkohol liefert. Bereits im Juli 1922 wurde im Betriebe der Firma Anton Deppe Söhne nach diesem Verfahren Zimtalkohol hergestellt. Die Ausbeute betrug etwa 45 % des Zimtaldehyds. Ich nahm an, daß eine glatte Cannizzarose Reaktion eingetreten sei und sprach in dieser Überzeugung gegen das Patent der B. A. S. F. ein, welches mir bekannt wurde, als dieses Verfahren schon lief, nachdem Wiederholung der Versuche der B. A. S. F. schlechtere Ausbeuten als nach dem eben beschriebenen Verfahren gegeben hatte.

Ich habe also tatsächlich nach einem Verfahren, welches dem von Meerwein und Schmidt beschriebenen sehr ähnlich ist, im Jahre 1922 zum Teil schon im Betriebe gearbeitet (vgl. auch Anm. 15), habe aber damals ihre Ausbeute nicht erreicht und sah die Reaktion daher in der Hauptsache für eine Reaktion nach Tschischchenko an. Erst die zwar schon 1922 gemachte, aber zuerst falsch erklärte Beobachtung, daß die als Nebenprodukt erhaltene Zimtsäure von bezeichnetem Verfahren etwa 40 % Benzoesäure enthielt, brachte mich im Jahre 1924 zur Wiederaufnahme der Versuche.

¹⁷⁾ Das Aluminiumbenzylat ist leicht herzustellen, wenn man Benzylalkohol mit angeätzten Aluminiumspänen (am einfachsten durch etwas Mercurichlorid, gelöst in Alkohol) erwärmt. Es setzt bald eine lebhaft Wasserstoffentwicklung ein. Die Reaktion geht unter starker Wärmeentwicklung vor sich und ist, besonders bei größeren Mengen, nicht ungefährlich, da sie leicht stürmisch wird, wenn man die Temperatur zu hoch werden läßt, was bei dem hohen Siedepunkt des Benzylalkohols leicht eintreten kann.

Reaktionsgemisch heraus destilliert. Im Anfang der Reaktion beträgt der Gehalt des Destillates an Benzaldehyd 60 %, sinkt jedoch mit fortschreitender Reaktion, bis schließlich fast nur noch Benzylalkohol übergeht¹⁸⁾. Eine der Destillatmenge entsprechende Menge wasserfreien Benzylalkoholes gibt man zweckmäßig in Portionen der Reaktion wieder zu. In etwa vier Stunden werden ungefähr 400 g Destillat so abdestilliert. Darauf wird die Menge des Benzaldehydes im Destillat sehr nachgelassen haben. Darauf destilliert man ohne weitere Zugabe den noch in der Reaktion befindlichen Benzylalkohol und weiterhin den gebildeten Zimtalkohol bei gutem Vakuum ab. Man destilliert zweckmäßig nicht ganz zu Ende, da bei erhöhter Konzentration des Aluminiums im Rückstand und erhöhter Konzentration etwas Zimtalkohol verharzt, sondern zerlegt den Rest des Kolbeninhaltes mit 90%igem Sprit¹⁹⁾ zu Zimtalkohol und Aluminiumhydroxyd, destilliert den Sprit ab und gewinnt den restlichen Zimtalkohol durch Wasserdampfdestillation oder Aufnehmen in einem Lösungsmittel. Die Ausbeute an Zimtalkohol beträgt etwa 80 % der Theorie. Bei einem besonders gut durchgeführten Ansatz in größerem Maßstabe wurden aus 10 kg Zimtaldehyd 9 kg Zimtalkohol vom Erstarrungspunkt 26° erhalten. Der Zimtalkohol enthält noch etwas Zimtaldehyd, welcher durch die lösliche labile Natriumbisulfitverbindung²⁰⁾ entfernt wird. Nach Umkristallisieren aus Benzin und Benzol wurde Zimtalkohol vom Erstarrungspunkt 34° erhalten. Der entstandene Benzaldehyd kann durch Schütteln mit 35%iger Natriumbisulfitlösung, Waschen der entstandenen festen und abgenutzten Bisulfitverbindung mit Benzol, Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasserdampfdestillation und nachfolgender Vakuumdestillation in einer der Zimtalkoholmenge entsprechenden Ausbeute rein erhalten werden.

Nachdem gezeigt wurde, daß Äthylalkohol durch einen anderen primären Alkohol ersetzt werden kann (Benzylalkohol eignet sich besonders gut wegen seiner stark reduzierenden Eigenschaften als Alkoholat. Vergleiche weiter unten Theorie der Reaktion), wird weiter

¹⁸⁾ Meerwein und Schmidt bemerken ohne Angabe von Beispielen a. a. O. S. 226: „An Stelle des Äthylalkohols können mit ähnlichem Erfolge andere primäre Alkohole wie Amylalkohole und Benzylalkohole verwendet werden, ohne jedoch besondere Vorteile zu bieten. Das Verhalten sekundärer Alkohole wurde noch nicht untersucht.“ Demgegenüber wird in diesem Beispiel gezeigt, daß der Benzylalkohol ungewöhnlich leicht beim Oxydationsstufenaustausch zu oxydieren ist, wie der hohe Aldehydgehalt der ersten Destillate zeigt. Dadurch wird die Reaktionszeit und die zur Umsetzung notwendige Katalysatormenge herabgesetzt.

¹⁹⁾ Aluminiumalkoholate sind zum Trocknen von wasserhaltigen Alkoholen das bequemste und wirksamste Mittel. Zweckmäßig trocknet man die Alkohole mit einer rohen Methode vor (mit gepulvertem und frischgeglühtem gebr. Kalk oder Kaliumcarbonat).

²⁰⁾ Tiemann, B. 31, 3304 [1898]. Wenn man keinen Wert darauf legt, den Aldehyd in hohen Prozentsätzen aus der Sulfitlauge wieder zu gewinnen, kann man bequemer wie folgt arbeiten.

Das aldehydhaltige Öl wird mit einer 40%igen Lösung von Soda, die mit einer 40%igen Natriumbisulfitlösung bis zum Eintreten der Kohlendioxydentwicklung in der Kälte versetzt wurde, geschüttelt, und es wird unter Schütteln solange 40%ige Natriumbisulfitlösung langsam zugesetzt, bis bei weiterem Zusatz eine erhebliche Kohlendioxydentwicklung eintritt. Zusatz von Phenolphthalein zeigt den Gang der Reaktion noch besser an. Zu schnelle Zugabe der Bisulfitlösung erzeugt vorübergehende Ausscheidung von fester Bisulfitverbindung.

die Möglichkeit des Ersatzes des Magnesium- oder Aluminiumalkoholates durch Alkalialkoholat gezeigt.

II. Darstellung von Anisalkohol und Benzaldehyd aus Anisaldehyd und Benzylalkohol mittels Natriumbenzylat.

In 100 g wasserfreiem Benzylalkohol wurden 3 g metallisches Natrium gelöst und darauf 39,5 g Anisaldehyd zugegeben. Darauf wurden innerhalb einer Stunde 60 g eines Gemisches von Benzaldehyd und Benzylalkohol abdestilliert (Siedepunkt 70–80° bei 5 mm Vakuum). Der Benzaldehyd wurde durch Geruch und Schütteln einer Probe des Destillates mit 35%iger Natriumbisulfitlösung, wobei die feste Bisulfitverbindung gebildet wurde, festgestellt. Der Kolbeninhalt wurde darauf mit 100 ccm Wasser geschüttelt, Öl und Wasser getrennt, Wasser mit 50 ccm Benzol ausgeschüttelt und Öl und Benzol vereinigt. Aus den Wässern wurden durch Salzsäure und Kochsalz 3 g feste Säure (Anissäure und Benzoesäure) ausgefällt. Öl und Benzollösung wurden nach Abtreiben des Benzoles im Vakuum destilliert und ergaben bei 5 mm Vakuum:

1. 85–95° 30,2 g Benzylalkohol
2. 95–115° 9,8 g Zwischenfraktion E. P. – 10°
3. 115–120° 18,7 g Anisalkohol E. P. + 23°.

Als Rückstand wurden 15,0 g hochsiedendes Estergemisch (Anisalkoholbenzoat usw.) mit einem Gehalt von 91% Ester (berechnet auf Anisalkoholbenzoat) erhalten. Anisaldehyd war nicht mehr vorhanden. Natriumalkoholat wirkt also prinzipiell genau wie Aluminiumalkoholat, nur ist die Nebenwirkung im Sinne der Claisenschen Esterkondensation²¹⁾ hier stärker. Durch geeignete Auswahl der Reaktionsbedingungen wird sich diese jedoch noch zurückdrängen lassen²²⁾.

Es soll nun gezeigt werden, daß der primäre Alkohol durch einen sekundären Alkohol ersetzt werden kann.

III. Darstellung von Geraniol, Nerol und Aceton aus Citral und Isopropylalkohol.

500 g Citral aus Lemongrasöl (gereinigt nach Tiemann²³⁾), 750 g wasserfreier Isopropylalkohol, 50 g Isopropylaluminat (durch Destillation im Vakuum gereinigt)²⁴⁾ werden im 1,5 l-Rundkoben mit Aufsatz und absteigendem Kühler im Ölbad (100–120° im Öl) so erwärmt, daß dauernd ein Gemisch von Aceton und Isopropylalkohol abdestilliert. Die Destillationstemperatur des Gemisches beträgt bei Beginn etwa 80°, sinkt dann auf etwa 76° und steigt dann wieder bis zum Siedepunkt des Isopropylalkoholes (83° bis 84°). Man destilliert etwa 4 Stunden lang in der Stunde 300–400 ccm über und sorgt durch Zugabe von wasserfreiem Isopropylalkohol²⁵⁾ entsprechend der Menge des Destillates,

²¹⁾ B. 20, 246 [1887].

²²⁾ Beispiel II und IV sind erstmalige noch nicht durchgearbeitete Versuche und sollen nur die Möglichkeit dieser Kombination beweisen.

²³⁾ Tiemann, B. 31, 3319 [1898].

²⁴⁾ Diese Reinigung ist nicht notwendig, läßt sich aber leicht durchführen, da das Isopropylaluminat nur langsam kristallisiert. Es wurde dargestellt durch Kochen von angeätzten Aluminiumspänen, denen etwas Kupferdrehspäne zugefügt waren, mit trockenem Isopropylalkohol.

²⁵⁾ Das Destillat wurde laufend in einer zweiten Apparatur in Isopropylalkohol und Aceton fraktioniert und der wiedergewonnene Isopropylalkohol wieder mit frischem Isopropylalkohol zur Reaktion gegeben. Die völlige Trennung des Acetons vom Isopropylalkoholöl gelingt erst nach einer Reihe von Destillationen.

daß das Verhältnis von Citral zu Isopropylalkohol etwa 2 zu 3 bleibt. Darauf wird durch Einleiten von Wasserdampf Alkoholat zerlegt und zunächst der Isopropylalkohol und dann das Gemisch der gebildeten Alkohole $C_{10}H_{18}O$ mit Wasserdampf übergetrieben. Dabei werden 417 g Öl erhalten. Darin ist noch etwas Citral enthalten. Es wird mittels der löslichen labilen Natriumbisulfitverbindung²⁶⁾ noch vorhandenes Citral beseitigt und im Vakuum fraktioniert.

Dabei werden 350 g eines Gemisches von Nerol und Geraniol von der Dichte $d_{15} = 0,8835$ erhalten. Bei der folgenden Behandlung mit Chlorcalcium zwecks Trennung von Geraniol und Nerol wurden etwa 120 g Geraniol und 220 g Nerol erhalten²⁷⁾.

Nachdem gezeigt ist, daß der primäre Alkohol durch einen sekundären Alkohol, und zwar mit bestem Erfolg, ersetzt werden kann, soll in folgendem Beispiel der Aldehyd durch ein Keton ersetzt werden.

IV. Darstellung von Menthol, Valeraldehyd und Valeriansäure aus Menthon und Amylalkohol.

In 100 g trockenem Amylalkohol (handelsüblicher Gärungsamylalkohol) wurden 2,8 g Natrium aufgelöst. Darauf wurden 40 g l-Menthon ($\alpha_D = -23,25^\circ$) zugegeben, und das Gemisch zum Sieden gebracht. Es wurden in $1\frac{1}{2}$ Stunden 47 g eines Gemisches von wenig Valeraldehyd und viel Amylalkohol abdestilliert. Darauf blieb der Rückstand über Nacht stehen und wurde am folgenden Tage mit 100 ccm Ligroin verdünnt und mit 200 ccm Wasser ausgeschüttelt. Aus den Wässern wurde mit Salzsäure und Kochsalz viel Valeriansäure ausgefällt. Darauf wurde das Ligroin aus dem Öl entfernt, und bei der Vakuumdestillation wurden (bei 6 mm V.) folgende Fraktionen erhalten:

1. $30^\circ - 80^\circ$ 20,0 g Amylalkohol: liefert bei gew. Druck dest. 18,8 g Amylalkohol vom Siedepunkt $120-138^\circ$.
2. $80^\circ - 86^\circ$ 7,0 g Vorlaufmenthol.
3. $86^\circ - 93^\circ$ 21,1 g Menthol.
4. $93^\circ - 115^\circ$ 8,0 g Mentholnachlauf.
5. $115^\circ - 120^\circ$ 16,1 g wenig Menthylvalerianat und eine nicht identifizierte unverseifbare Substanz, welche wohl durch Condensation von Menthon mit Valeraldehyd entstanden sein wird.

Fraktionen 2—5 wurden mit alkoholischer Kalilauge fünf Stunden verseift und lieferten bei der folgenden Wasserdampfdestillation ein Öl, welches nach einer Methode, die Dr. O. Zeitschel im hiesigen Laboratorium gefunden hat, gereinigt, folgende Bestandteile enthielt:

- 1 g Menthon,
- 27 g Menthol und
- 15 g der nicht verseifbaren hochsiedenden Substanz.

Das Menthol erstarrte erst unterhalb einer Temperatur von -10° , zeigte eine Drehung im 100 mm-Rohr von $-13,15^\circ$ und ergab nach Acetylierung und Verseifung einen Alkoholgehalt von 95,4 % Alkohol (ber. auf Menthol).

Aus diesem Beispiel ist ersichtlich, daß grundsätzlich auch ein Keton durch einen primären Alkohol in normaler Weise zum Austausch der Oxydationsstufen veranlaßt werden kann, wie die Bildung von Valeraldehyd zeigt. Aber wie ich erwartete (vergl. weiter unten

²⁶⁾ Vgl. Anm. 20 u. 23.

²⁷⁾ Unter Nerol wird hier das Gemisch der Rosenalkohole $C_{10}H_{18}O$ von den Konstanten des Geraniols verstanden, die mit $CaCl_2$ keine kristallisierende Doppelverbindung ergeben. Ich beabsichtige, die vier möglichen Isomeren des Geraniols (je cis- und trans-Form der Limonen- bzw. Terpinolenform) mittels einer Methode zu trennen, die beim Citronellol, wie ich annehme, zur Trennung der Limonen- und Terpinolenform geführt hat, und über die ich in Kürze berichten werde.

Theorie der Reaktion), geht diese Reaktion hier nur in untergeordnetem Maße vor sich. Zum größeren Teil wird der primäre Aldehyd nach Claisen weiter zum Ester kondensiert und als solcher scheidet er aus der Reaktion aus, wodurch nun das Gleichgewicht endgültig in dem Sinne verschoben wird, daß die höhere Oxydationsstufe als Säure aus dem System entfernt wird und das vorherige Keton in der Alkoholstufe zurückbleibt. Es muß dabei auf die Ähnlichkeit des Versuches mit denen von Diels und Rhodius²⁸⁾ hingewiesen werden, von deren Versuchen er sich nur im Gegensatz zu den dort verwendeten großen Mengen Natrium durch die kleine Menge angewandten Natriums unterscheidet und damit die im wesentlichen katalytische Wirkung des Natriumalkoholates beweist.

Es soll nun gezeigt werden, daß auch nur sekundäre Substanzen ihre Oxydationsstufen austauschen können, und zwar wird als Beispiel dafür angeführt die

V. Darstellung von Carveol und Aceton aus Carvon und Isopropylalkohol.

100 g d-Carvon aus Kümmelöl ($d_{15} = 0,963$ $\alpha_D = +58,75^\circ$), 200 g wasserfreier Isopropylalkohol, 20 g Aluminiumisopropylat wurden in der üblichen Apparatur zum Sieden erhitzt (im Ölbad $100-105^\circ$), und während 8 Stunden wurden unter Ersatz der Destillatmenge durch wasserfreien Isopropylalkohol bei langsamem Destillieren etwa 400 ccm eines Gemisches von Aceton und Isopropylalkohol überdestilliert. Darauf wurde mit Wasserdampf Isopropylalkohol und weiterhin Carvon und Carveol übergetrieben. Dabei wurden 94 g Öl erhalten. Zu diesem wurden 500 g 40% iger neutraler Natriumsulfatlösung, die etwas Phenolphthalein enthielt, zugegeben, und auf dem Wasserbade wurde unter Schütteln und zeitweisem Neutralisieren mit Essigsäure die Hauptmenge Carvon entfernt. Schließlich wurde nach Zusatz von 200 g frischer Sulfatlösung eine halbe Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Öl (69 g) wurde darauf abgehoben und lieferte bei der Destillation im Vakuum 66,5 g Carveol $d_{15} = 0,955$. Ausbeute = 80,6 % der Theorie (unter Berücksichtigung, daß 17,5 g Carvon nicht verbraucht sind und bei Anwendung einer geeigneten Methode (s. unten) quantitativ wiedergewonnen werden können). Nach weiterer Reinigung des Carveols, welches etwas Carvon enthielt, durch die oben erwähnte Spezialmethode wurden aus 55 g dieses Carveols 4,5 g Carvon und Carveol sowie

$$49,0 \text{ g Carveol } d_{15} = 0,9559 \\ \alpha_D = +114,6^\circ$$

erhalten²⁹⁾.

Um den Charakter des vorliegenden Verfahrens als gleichzeitige Reduktions- und Oxydationsmethode zu kennzeichnen, wird noch ein Beispiel gebracht, in welchem beide Endprodukte des durch Destillation beeinflussten Oxydationsstufenaustausches isoliert werden.

VI. Darstellung von Menthon und Zimtalkohol aus Menthol und Zimtaldehyd³⁰⁾.

In 117 g l-Menthol³¹⁾ aus Pfefferminzöl (Smp. $41-42^\circ$, $\alpha_D = -40,5^\circ$) werden 7,8 g Isopropylaluminat in der

²⁸⁾ Diels und Rhodius, B. 42, 1072 [1909].

²⁹⁾ Kennzeichnend für den Wert des Verfahrens zur Darstellung bisher unzugänglicher hochempfindlicher Substanzen ist die bisher noch nicht beobachtete hohe optische Drehung dieses Carveols. (Blumann und Zeitschel, B. 47, 2626 [1914]).

³⁰⁾ Dieses Beispiel wurde nach Abschluß der Arbeit noch eingefügt.

³¹⁾ Es wird ein Überschuß von 50 % der Theorie an Menthol angewandt, um die Esterkondensation des Zimtaldehyds herabzusetzen.

Wärme gelöst, und im Vakuum wird unter Erwärmen der freiwerdende Isopropylalkohol entfernt. Darauf werden 66 g frischdestillierter Zimtaldehyd zugegeben.

A. Darstellung von Menthon.

Bei 5 mm Vakuum wird ein Gemisch von Menthon und Menthol abdestilliert. Die Zahlen sind folgende:

Zeit	Gewicht	Dest.-Temp.	Opt. Drehung
d. Destillates	d. Destillates	d. Destillates	d. Destillates
1145h—1h	38 g	70—73 °	$\alpha_D = -28^\circ$
1 —2h	27 g	73—76 °	$\alpha_D = -28,25^\circ$
2 —245h	32 g	76—83 °	$\alpha_D = -30,75^\circ$
245h—330h	24 g	83—110 °	—
	121 g		

Das gesamte Destillat nach der erwähnten Spezialmethode in Menthon und Menthol getrennt, ergibt an Menthon bei Destillation im Vakuum (5 mm):

1. 72 ° 53 g Menthon $\alpha_D = -24,60^\circ$ $d_{19} = 0,899$
2. 72—82 ° 6 g Menthon $\alpha_D = -17,75^\circ$

Diese letzte Fraktion enthält Zimtaldehyd. Nach der Drehung etwa 25 %. Also vorhanden: 4,5 g Menthon und 1,5 g Zimtaldehyd.

Insgesamt an Menthon erhalten: 57,5 g = 75 % der Theorie, ber. auf Zimtaldehyd. An Menthol wurde wiedergewonnen: 56 g vom E. P. 29 ° und $\alpha_D = -36,5^\circ$ (bei 35 °).

Von 117 g Menthol erhalten: 57,5 g Menthon
56 g zurück 56,0 g Menthol
= 61 g Menthol verbraucht. 113,5 g zurück.

Verlust 3,5 g, daraus: 57,5 g Menthon.

Ausbeute: 94,5 % der Theorie, ber. auf verbrauchtes Menthol.

B. Darstellung von Zimtalkohol.

Der Rückstand von A wurde mit verdünnter Essigsäure und Natriumacetatlösung zerlegt und das ausgeschiedene Öl wurde in Benzol aufgenommen. (Etwas basisches Aluminiumacetat wurde durch Filtrieren entfernt.)

Nach Abdestillieren des Benzols wurden folgende Fraktionen erhalten (5 mm Vakuum):

1. 115—120 ° 8,7 g E. P. + 18,3 °
2. 120—127 ° 28,1 g E. P. + 26,3 °
3. 127—135 ° 12,0 g E. P. + 23,5 °
4. Rückstand 10,0 g

Verseifung des Rückstandes ergibt 47,5 % Ester, ber. auf Zimtsäure-Zimtalkoholester.

Es sind erhalten: 48,8 g Zimtalkohol aus dieser Destillation.

Ferner: 1,2 g Zimtalkohol aus Mentholaufarbeitung.
50,0 g Zimtalkohol = 74,8 % der Theorie, ber. auf angewandten Zimtaldehyd.

Das entspricht: 49,3 g Zimtaldehyd.

Weiter sind erh.: 4,7 g als Zimtsäurezimtalkoholester.
5,3 g nach unbekannter Richtung verharzt.
1,5 g Zimtaldehyd (vorhanden in Frakt. 2 der Menthondestillation unter A).

Der Verbleib von 60,8 g Zimtaldehyd ist danach festgestellt. 5,2 g sind Verlust, der wohl hauptsächlich bei der Trennung von Menthol und Menthon entstanden ist. Es wurden dort aus 121 g Rohdestillat 113,5 g an Menthol und Menthon zurückerhalten. Die Differenz beträgt: 7,5 g, hiervon

sind festgestellt 1,2 g Zimtalkohol und
1,5 g Zimtaldehyd = 2,7 g
4,8 g Verlust.

Mit diesen Versuchen ist die Allgemeingültigkeit des reversiblen Oxydationsstufenaustausches zwischen Oxy- und Oxoverbindungen in Gegenwart von Alkoholen unter Beweis gestellt.

Theorie des Reaktionsverlaufes.

Über den Verlauf der Reaktion habe ich andere Ansichten als Verley, welcher folgende Theorie aufstellt:

Zunächst soll sich Aluminiumäthylat an Aldehyd anlagern entsprechend den Ansichten von Claisen³²⁾. Darauf soll in dieser Anlagerungsverbindung der Rest OAl(OR)_2 seinen Platz mit einem Wasserstoffatom der funktionellen Gruppe des angelagerten Alkoholes wechseln³³⁾.

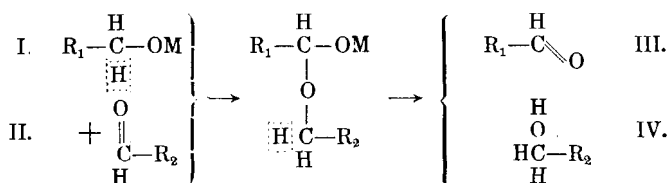
Aus dieser Verbindung würde rückwärts Acetaldehyd und ein gemischtes Alkoholat gebildet, welches durch überschüssigen Äthylalkohol in den neu gebildeten Alkohol und Aluminiumäthylat weiter zerfällt.

Die Annahme der Wanderung der OAl(OR)_2 -Gruppe ist von Verley durch nichts als das angebliche Fehlen einer besseren Erklärung begründet worden und ist unwahrscheinlich.

Ich gebe nun folgende Erklärung, welche sich auf Reaktionen stützt, die bekannt sind.

Es ist bekannt, daß Alkohole die Neigung besitzen, bei erhöhter Temperatur in Wasserstoff und Oxoverbindungen zu zerfallen³⁴⁾. Ferner ist bekannt, daß Alkoholate die zu dieser Dissoziation notwendige Temperatur herabsetzen³⁵⁾. Löst man in einigen ccm Benzylalkohol ein kleines Stück Natrium auf, und gibt man dann eine kleine Menge Kupferacetat gelöst in wenig Benzylalkohol dazu, so tritt beim Erhitzen nach kurzer Zeit unter Verfärbung eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoff ein. Bei Anwendung von Palladium als Katalysator tritt auch ohne Alkoholat schon bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung von Wasserstoff und Benzaldehyd ein³⁶⁾. Es besteht also im Alkohol die Neigung eines C-ständigen Wasserstoffatoms der funktionellen Gruppe, sich vom Kohlenstoff zu lösen, und, wird die Einwirkung (durch erhöhte Temperatur mit oder ohne Katalysator) stark genug, so geht dieses Wasserstoffatom zusammen mit dem Wasserstoffatom der OH-Gruppe aus dem Molekülverband in molekularem Zustande heraus und überläßt dem Sauerstoff durch Herstellung einer Doppelbindung die Regelung des Gleichgewichtes der Valenzen.

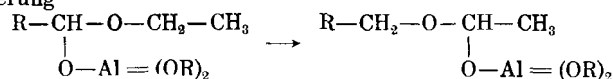
Es ist nun nicht unwahrscheinlich, daß infolge der vorhandenen Neigung zur Abgabe von C-ständigem Wasserstoff von der Alkoholgruppe und aus der Aufnahme-fähigkeit der Sauerstoffdoppelbindung in Oxoverbindungen eine Addition von Alkoholat bzw. Alkohol und Aldehyd sich in folgender Weise abspielt:



Ein C-ständiges Wasserstoffatom des Metallalkoholates I wird, im Begriffe, sich vom Molekülverband zu lösen, von einer in der Nähe befindlichen Carbonyl-Doppelbindung des Aldehydes II so aufgenommen, daß der leicht bewegliche Wasserstoff bis zum entfernteren C-Atom der Aldehydgruppe wandert, während der Hauptkomplex des Metallalkoholates von der freigewordenen Haftstelle am Sauerstoffatom der Aldehydgruppe des Aldehydes II festgehalten wird. Das entstandene Metallhalbacetal wird für sich (entsprechend der Anschauung

³²⁾ B. 20, 649 [1887].

³³⁾ Formulierung der angeblichen OAl(OR)_2 -Gruppenwanderung



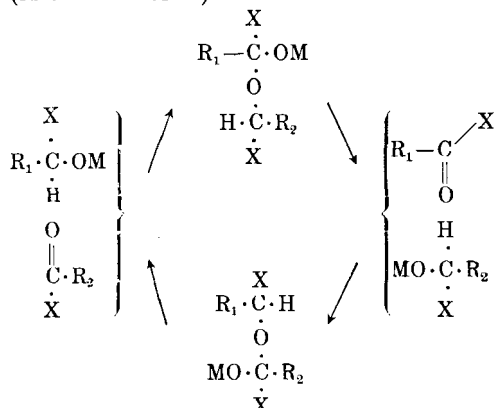
³⁴⁾ Vgl. Anm. 7, 8 u. 9.

³⁵⁾ Nef, A. 318, 138.

³⁶⁾ Wieland, B. 45, 493 [1912].

von Claisen) oder nach Austausch des Metallatoms gegen Wasserstoff (von freiem Alkohol) in Aldehyd III und Alkoholat oder Alkohol IV zerfallen.

Der gleiche Vorgang kann nun wieder rückwärts über eine andere analoge Additionsverbindung von Aldehyd III und Alkoholat IV vor sich gehen und zum Aldehyd I und Alkohol bzw. Alkoholat II führen. Das allgemeine Formelbild wird dann, wenn man noch den Ersatz des Aldehydes durch Keton und des primären Alkoholes durch einen sekundären Alkohol berücksichtigt, folgendes: ($X = H$ oder R)



Die Frage, ob durch Alkoholat zur Dissoziation veranlaßter Alkohol oder das Alkoholat selbst sich anlagert, oder ob schließlich die Wasserstoffspaltung und Anlagerung hauptsächlich in dem aus Aldehyd und Alkoholat entstehenden Anlagerungsprodukt eintritt, kann vorläufig offenbleiben³⁷⁾.

Wenn die Theorie stichhaltig ist, sollte die Reaktion bei genügend hoher Temperatur auch ohne Katalysator vor sich gehen können. Ein daraufhin angesetzter Versuch war folgender:

54 g reiner Benzylalkohol und 66 g Anisaldehyd wurden fünf Stunden in einem Glaskolben am Rückflußkühler bei gewöhnlichem Druck gekocht (Temperatur des Dampfes war anfangs 215°, fiel dann auf 212°). Darauf wurde bei gewöhnlichem Druck abdestilliert, und in den ersten Destillaten wurden reichliche Mengen Benzaldehyd festgestellt. Die weitere Aufarbeitung ergab 14 g Benzaldehyd und etwa 10 g rohen Anisalkohol. Ein weiterer Anteil von diesem war verharzt. Der Austausch der Oxydationsstufen war also zu etwa 25% vor sich gegangen.

Nachdem festgestellt war, daß der Oxydationsstufenaustausch auch ohne Katalysator vor sich geht, war anzunehmen, daß auch andere Dissoziationsmittel statt der Alkoholate den Austausch beschleunigen würden. Folgender roher Versuch lieferte die Bestätigung:

54 g Benzylalkohol, 66 g Anisaldehyd und 6 g trockenes Natriumacetat wurden bei gewöhnlichem Druck 20 Minuten zum Sieden erhitzt. Darauf wurde bei gewöhn-

lichem Druck abdestilliert. Aus den ersten 50 g Destillat wurden 23 g Benzaldehyd isoliert. Aus den höher siedenden Fraktionen wurden 15 g roher Anisalkohol von E. P. 20° erhalten. Ein weiterer Anteil war verharzt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des Austausches wurde also durch Zugabe von 5% Natriumacetat auf ungefähr das 20–30fache erhöht. Alkoholate wirken natürlich noch viel intensiver.

Die Richtigkeit der Theorie weiter vorausgesetzt, müßten dann für das Gleichgewicht und die Geschwindigkeit der Reaktion bei beliebigen Substanzen folgende Faktoren ausschlaggebend sein:

1. Leichtigkeit der Wasserstoffabspaltung der Alkohole³⁸⁾,
2. Aufnahmefähigkeit der Doppelbindung der Oxoverbindungen,
3. Neigung der Alkohole zur Alkoholatbildung.

Die bisher gemachten Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß diese Faktoren von Einfluß auf die Reaktionen sind, da sich gezeigt hat, daß Aldehyde leichter (schneller) zu reduzieren sind als Ketone (entsprechend Faktor 2) und sekundäre Alkohole leicht zu oxydieren sind (entsprechend Faktor 3). Auch einige primäre Alkohole, deren starke reduzierende Eigenschaften als Alkoholat festgestellt sind (z. B. Benzylalkohol und Amylalkohol) lassen sich gut oxydieren (entsprechend Faktor 1), wogegen andere primäre Alkohole, deren als Alkoholat relativ wenig reduzierende Eigenschaften gleichfalls bekannt sind, und die eine große Neigung zur Alkoholatbildung besitzen wie Äthylalkohol und Methylalkohol, nur relativ langsam nach diesem Verfahren in die höhere Oxydationsstufe übergeführt werden konnten (entsprechend Faktor 1 und 3).

Weitere Arbeiten müssen die Eigenschaften der verschiedenen Körperklassen von primären und sekundären Oxy- und Oxoverbindungen beim Austausch der Oxydationsstufen klären. Es ist aber schon ersichtlich, daß es sich um eine Reaktion handelt, die ein weites Gebiet umfaßt³⁹⁾ und die auch zur Gewinnung schwer zugänglicher Körper den Weg ebnet wird.

Ich werde über dieses Gebiet weiter arbeiten.

[A. 178.]

Neue Farbstoffe und Musterkarten¹⁾.

Von Prof. Dr. PAUL KRAIS.

Mitteilung aus dem deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden.

(Eingeg. 30./9. 1925.)

Seit Dezember 1924 ist folgendes neu eingegangen:

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.

Guineablau A, A4B, V und V4B sind vier neue saure Wollfarbstoffe, von denen die Marken V und V4B sich durch besonders gutes Egalisiervermögen auszeichnen. Alle vier Marken haben gute Alkaliechtheit.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Echtheitsstabellen für Woll-, Baumwoll- und Halbwollfarbstoffe. In diesen Tabellen sind die

³⁸⁾ Die Leichtigkeit der Oxydation von Alkoholen nach vorliegendem Verfahren scheint der Dehydrierbarkeit von Alkoholen mit Palladium zu entsprechen. Vgl. Wieland, B. 45, 489.

³⁹⁾ Setzt man für den Alkohol in dieser Reaktion Aldehyd ein, so kommt man zu einer einfachen Theorie der Reaktionen von Cannizzaro, Claisen u. Tischtschenko, wie sie bereits Wieland, B. 47, 2089 [1914], skizziert hat, und auf deren eingehendere Begründung ich in einer späteren Arbeit zurückkommen will.

¹⁾ Letzter Bericht: Z. ang. Ch. 38, 201 [1925].

³⁷⁾ Meine Anschauungen widersprechen denen von Meerswein und Schmidt nicht, gehen aber in der Erklärung noch weiter und gehen bis auf die Ursachen der angezogenen Ätherspaltung und der von ihnen gefundenen Acetalspaltung (a. a. O. S. 224), bei denen die Neigung zur Dissoziation eines H-Atoms die Wanderung dieses Atoms und die Auflösung der O-Brücke bewirkt. Andererseits ist nicht zu verkennen, daß die Fixierung des H-Atoms der OH-Gruppe des Alkohols eine Verstärkung der Dissoziationsneigung des fraglichen H-Atoms bewirkt. Diese Fixierung ist bereits in den Alkoholaten vorhanden. Die Notwendigkeit der Acetalform als Zwischenstufe scheint nach den folgenden Versuchen nicht vorzuliegen, wenn auch die Wahrscheinlichkeit ihrer gleichzeitigen Bildung vorhanden ist. Wenn die Notwendigkeit der Acetalform als Zwischenstufe nicht nachzuweisen ist, bedeutet ihre Annahme eine unnötige Komplikation der oben zitierten Anschauungen.