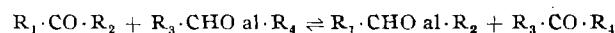


Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

2. Reduktion nach Meerwein-Ponndorf und Oxydation nach Oppenauer

Von Prof. Dr. THEODOR BERSIN, Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Marburg a. d. Lahn

Die in jüngster Zeit erarbeiteten Kenntnisse von den besonderen chemischen Voraussetzungen des Ablaufs der Oxydations-Reduktions-Reaktionen gestatten eine zusammenfassende Behandlung der von Meerwein u. Schmidt¹⁾ sowie Oppenauer²⁾ u. a. entdeckten Verfahren zur gegenseitigen Überführung von Oxo- und Oxyverbindungen. Die Stoffpaare Aldehyd/prin. Alkohol und Keton/sek. Alkohol stellen Redoxsysteme verschiedenen Potentials³⁾ und verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit dar. Es handelt sich um dynamisch homologe Reihen, die ähnlichen Gesetzen unterworfen sind, wie die Chinon/Hydrochinon⁴⁾ und Thiol/Disulfid-Systeme⁵⁾. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen zwei derartigen Systemen klein oder gleich Null, so läßt sich doch eine Umsetzung erzwingen, wenn ein Redoxkatalysator gefunden werden kann, der spontan mit beiden Systemen reagiert. Bei den Oxo/Oxy-Systemen stellen die Metallalkoholate derartige Katalysatoren dar, wobei sich in der Praxis wegen bestimmter Vorzüge die Aluminiumalkoholate besonders bewährt haben. Wie schon gesagt, hängt die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts:



in erster Linie vom Redoxpotential der beiden Stoffpaare
 $R_1 \cdot CO \cdot R_2$ $R_1 \cdot CHO \cdot R_2$ und $R_3 \cdot CO \cdot R_4$ $R_3 \cdot CHO \cdot R_4$

ab⁶⁾. Sekundäre Alkohole eignen sich i. allg. besser zur Reduktion von Ketonen^{6,7)}, da anzunehmen ist, daß die Potentiale der verschiedenen Paare von Keton/sek. Alkohol von derselben Größenordnung sind und damit die Konzentrationen im Gleichgewicht nicht zu stark vom Verhältnis 1:1 abweichen. Um den reversiblen Austausch der Oxydationsstufen möglichst vollständig zu gestalten, verwendet man in der Praxis je nach dem erstrebten Zweck entweder einen Überschuß an Oxo- oder Oxy-Verbindung und beseitigt nach Möglichkeit eines der gebildeten Reaktionsprodukte durch Destillation zwecks Verschiebung des Gleichgewichts.

Die relative Reaktionsfähigkeit verschiedener Ketone wurde von Cox u. Adkins⁸⁾ auf polarographischem Wege ermittelt. Die unten angeführten Depolarisationspotentiale laufen invers zu den entsprechenden Redoxpotentialen.

Cyclohexanon	(0,19)	tert-C ₄ H ₉ · CO · C ₆ H ₅	0,64
C ₆ H ₅ · CO · C ₆ H ₅	0,32	i-C ₄ H ₉ · CO · C ₆ H ₅	0,68
i-C ₄ H ₉ · CO · C ₆ H ₅	0,39	i-C ₄ H ₉ · CO · i-C ₄ H ₉	(0,93)
C ₂ H ₅ · CO · C ₆ H ₅	0,51	n-C ₄ H ₉ · CO · n-C ₆ H ₅	0,95
n-C ₄ H ₉ · CO · C ₆ H ₅	0,52	n-C ₄ H ₉ · CO · n-C ₄ H ₉	0,97
n-C ₄ H ₉ · CO · C ₆ H ₅	0,55	i-C ₄ H ₉ · CO · i-C ₄ H ₉	1,00
n-C ₄ H ₉ · CO · C ₆ H ₅	0,62			

In dieser Reihe stehen zu oberst die stärksten Oxydationsmittel, zu unterst die schwächsten. Entsprechend gilt, daß die zugehörigen sekundären Alkohole sich umgekehrt verhalten: Isopropylalkohol ist das stärkste Reduktionsmittel, Cyclohexanol das schwächste dieser Reihe. Diese Tatsachen werden durch die Erfahrung, welche man bei Oxydoreduktionen mit Alkoholaten gemacht hat, bestätigt.

Die katalytische Wirkung der Aluminiumalkoholate ist darauf zurückzuführen, daß die Alkohole nur in Form der Aluminiumverbindungen die nötige Reaktionsgeschwindigkeit mit der Oxoverbindung entwickeln. Da also der sich oxydierende Alkohol HOR₁ in der Reaktionsmischung als Al(OR₁)₃ vorliegen muß, ist es zweckmäßig, ein fertiges Alkoholat Al(OR)₃ zuzugeben. Bei der Oppenauer-Oxydation muß der Alkohol des fertigen Alkoholats ein tertärer sein, sonst würde er in der Reaktionsmischung oxydiert werden und der Austausch: Al(OR)₃ + 3HOR₁ ⇌ Al(OR₁)₃ + 3HOR käme zum Stillstand.

Als Hydrierungsmittel hat sich in den verschiedensten Fällen Isopropanol bzw. Äthanol bewährt, während zur

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **444**, 221 [1925]. ²⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **56**, 137 [1937].
³⁾ H. Adkins u. F. W. Cox, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1151 [1938]; **61**, 3364 [1939].
⁴⁾ Dimroth, diese Ztschr. **48**, 571 [1938].
⁵⁾ Th. Bersin u. J. Strudel, Ber. deutsch. chem. Ges. **71**, 1015 [1938].
⁶⁾ H. Lund, ebenda **70**, 1520 [1937].
⁷⁾ H. Meerwein, J. prakt. Chem. **147**, 211 [1937].

Oxydation von kostbaren Alkoholen der Sterinreihe i. allg. Aceton oder Cyclohexanon⁸⁾ herangezogen worden ist.

Es ist nicht Aufgabe dieser Übersicht, die verschiedenen theoretischen Ansichten über den Reaktionsmechanismus der Oxydoreduktionen zwischen Oxy- und Oxo-Verbindungen zu schildern^{7,9,10)}. Fraglos spielen hier aber Elektronen- und damit Protonenwanderungen in Molekülverbindungen, wie sie Meerwein⁷⁾ annimmt, eine Rolle. Nach Ponndorf¹⁰⁾ sind drei Faktoren maßgebend: 1. die Leichtigkeit, mit der die Alkohole den Wasserstoff abspalten, 2. die Aufnahmefähigkeit der Doppelbindung der Oxoverbindung für Wasserstoff und 3. die Neigung der Alkohole zur Bildung von Metallalkoholaten. Schließlich weisen Lund⁶⁾ u. Oppenauer²⁾ auch noch auf die Bedeutung der Löslichkeit und der mehr oder weniger großen Zerfallstendenz der intermedial entstehenden Molekülverbindung hin.

Die präparative Bedeutung der Aluminiumalkoholate als Katalysatoren der Oxydoreduktion zwischen Oxy- und Oxo-Verbindungen liegt darin begründet, daß mit ihrer Hilfe empfindliche ungesättigte oder halogenierte Aldehyde bzw. Ketone mit guter Ausbeute in die entsprechenden Alkohole verwandelt werden können; auf der anderen Seiteersetzen sie ebenso erfolgreich die bisher zur Darstellung ungesättigter Sterinketone fast ausschließlich verwandte Chroinsäureoxydation.

Im folgenden soll nun zunächst geschildert werden, wie im Einzelfall die Reduktion eines Alddehyds oder Ketons durchgeführt worden ist; sodann sollen die Verfahren zur Oxydation von primären und sekundären Alkoholen abgehandelt werden.

Reduktion von Oxo-Verbindungen nach Meerwein-Ponndorf

Darstellung der Aluminiumalkoholate.

Die zu Oxydoreduktionszwecken benötigten Katalysatoren erhält man am zweckmäßigsten durch Auflösen des Aluminiummetalls (Draht, Späne, Pulver) in dem betreffenden Alkohol durch Kochen am Rückflußkühler. Da Al oberflächlich von Oxyd überzogen ist, muß durch Behandlung mit Jod und Quecksilberchlorid^{11,11)} bzw. Zusatz von fertigem Alkoholat²⁾ für eine Aktivierung gesorgt werden. In manchen Fällen hat sich auch ein Zusatz von abs. sek. Butylalkohol (2 cm³ auf 15 g Al)¹²⁾ oder Magnesiumband (0,3 g auf 12 g Al)⁴⁾ bzw. etwas Cu-Acetat¹³⁾ als nützlich erwiesen. Meistens aber erreicht man schon eine glatte Umsetzung, wenn auf die absolute Wasserfreiheit der Alkohole geachtet und beim Kochen ein Zutritt von Feuchtigkeit durch Clorcalciumröhren vermieden wird. Je höher der Alkohol siedet, um so leichter geht die Auflösung; bei niedrigsiedenden Alkoholen verwendet man mit gutem Erfolg inerte Lösungsmittel, wie Xylool, in denen das gebildete Alkoholat besser löslich ist als in dem zugehörigen Alkohol. In manchen Fällen wurde zur Darstellung von Metallalkoholaten auch die Umsetzung der wasserfreien Metallchloride mit den entspr. Alkalialkoholaten gewählt¹⁴⁾. Im folgenden ist die Darstellung der für die Praxis wichtigsten Aluminiumalkoholate beschrieben; auf die Methode zur Gewinnung des Magnesiumchloräthylats sei hier nur hingewiesen¹⁵⁾.

Aluminiumisopropylat, Al(i-OC₃H₇)₃. 100 g Aluminium werden mit 1200 cm³ wasserfreiem Isopropanol und 5 g HgCl₂ in einem 2-l-Rundkolben mit gutem Rückflußkühler auf dem Dampfbad erwärmt; nach 10–20 min bildet sich ein grauer Niederschlag, dann setzt eine stürmische Reaktion ein, so daß der Kolben gekühlt werden muß. Schließlich wird 6–7 h bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung (Peligotrohr auf dem Kühler!) gekocht, das überschüssige Isopropanol abdestilliert und das Alkoholat im Vakuum destilliert. Ausbeute 85–90%, Kp. 145–150°. In manchen Fällen kann die Lösung auch direkt benutzt werden^{1,12)}.

⁷⁾ Man beachte jedoch die große Kondensationsneigung beider Ketone (s. u.).
⁸⁾ Verley, Bull. Soc. chim. France (4) **87**, 871 [1925].

⁹⁾ W. Ponndorf, diese Ztschr. **39**, 138 [1926].

¹⁰⁾ Young, Hartung u. Crossley, J. Amer. chem. Soc. **58**, 100 [1936].

¹¹⁾ Doeuvre, Bull. Soc. chim. France (5) **1**, 201 [1934].

¹²⁾ Short u. Read, J. chem. Soc. London **1939**, 1306.

¹³⁾ Meerwein u. Bersin, Liebigs Ann. Chem. **476**, 113 [1929]; Verley, Bull. Soc. chim. France (4) **37**, 537, 871 [1925]; **41**, 788 [1927].

¹⁴⁾ Vgl. auch Schering A.-G., Amer. Pat. 2170124, Chem. Ztrbl. **1940**, I, 1232.

Aluminiumäthylat, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. 100 g Aluminiumgrüß (Hemelingen-Bremen) werden im Kolben mit Rückflußkühlern und Tropftrichter mit 650 cm³ trockenem Xylo zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit einer Lösung von je 0,5 g HgCl_2 und Jod in 440 cm³ abs. Äthanol versetzt; nach Eintritt der Reaktion wird die Heizquelle für kurze Zeit entfernt. Bei zu rascher Alkoholzugabe scheidet sich das kristallalkoholhaltige Aluminiumäthylat ab; in diesem Falle wird die Zufuhr kurz unterbrochen. Nach Zugabe von 320 cm³ Alkohol (Dauer 40 min) wird die Heizung wieder in Gang gesetzt und der Rest zugegeben (Dauer 1 $\frac{1}{2}$ —1 $\frac{3}{4}$ h). Es wird 1/4 h weiter gekocht, bis die Wasserstoffbildung vollkommen aufgehört hat, so dann wird das Reaktionsprodukt heiß durch ein geheiztes Faltenfilter gegossen, das Xylo wird abdestilliert (zuletzt im Vakuum) und das geschmolzene Äthylat (400 g) ausgegossen¹⁾.

Aluminium-tert. Butylat, $\text{Al}(\text{tert.-OC}_4\text{H}_9)_3$. 18 g Aluminiumamalgam mit 100 g über Na destilliertem tertären Butylalkohol unter Rückfluß und Feuchtigkeitsabschluß bis zur Dunkelfärbung erhitzt (Reaktionseintritt!). Sollte die Reaktion nicht in Gang kommen, so wird eine Spur HgCl_2 oder fertiges Alkoholat zugegeben. Sobald die Wasserstoffbildung aufgehört hat (etwa nach 12—15 h), wird mit weiteren 500 cm³ Benzol versetzt, zentrifugiert, im Vakuum eingedampft und noch 1 h im Vakuum auf 100° erwärmt²⁾. Ausbeute 75—90 g. Dieses Butylat wird zumeist für die Oxydation von Sterinalkoholen verwandt.

Die Durchführung der Reduktion nach Meerwein oder Ponndorf.

In manchen Fällen kann die Reduktion von Aldehyden, wie z. B. Furfurol, in der Kälte durchgeführt werden^{1, 10)}; i. allg. aber empfiehlt sich die Ausführung in der Wärme (Reduktionen mit Magnesiumchloräthylat gehen nur in der Wärme), da erst dann die Möglichkeit zur Beseitigung der gebildeten Oxoverbindung (Acetaldehyd bzw. Aceton) durch Destillation und damit eine erwünschte Gleichgewichtsverschiebung gegeben ist. Im folgenden sei an Beispielen die Reduktion eines Aldehyds durch Äthanol-Aluminiumäthylat nach Meerwein und diejenige eines Ketons durch Isopropanol-Aluminiumisopropylat nach Ponndorf geschildert.

Die Reduktion von Butylchloral¹⁾. 150 g Butylchloral werden in 400 cm³ absolutem Äthanol gelöst, mit 45 g Aluminiumäthylat versetzt und unter Rückfluß im Stickstoff- oder Wasserstoffstrom erhitzt (Badtemperatur 135°). Um das Abdestillieren des Acetaldehyds zu erreichen, wird als Rückflußküller ein 60 cm langer, 6 cm weiter, mit siedendem Methanol geheizter Fraktionieraufschwanz verwandt (vgl. Hahn¹⁷⁾), der im äußeren Raum mit Glasperlen nach oben abnehmender Größe gefüllt ist. Bei größeren Ansätzen muß der Aufschwanz entsprechend größer dimensioniert werden. Der entweichende Acetaldehyd wird in Alkohol und einer Lösung von Na_2SO_3 aufgefangen, die sich in zwei dem Kühlertyp aufgesetzten Peligot-Röhren befinden. Von Zeit zu Zeit wird die gebildete Menge CH_3CHO nach Skrabal¹⁸⁾ bestimmt. Im vorliegenden Fall hatten sich nach 14 h 58,4% Acetaldehyd neben 3% Essigester und reichlich Acetal gebildet. Der Alkohol wird zum Schluß abdestilliert (Badtemperatur bis 120°), der Rückstand mit 150 cm³ 2n- H_2SO_4 zerlegt, mit Wasserdampf destilliert, der Alkohol abgesaugt und getrocknet¹⁹⁾.

Die Reduktion eines Ketons. Ein Rundkolben mit der Lösung des Ketons (0,1 Mol) und des Aluminiumisopropylats in Isopropylalkohol (60 cm³ einer molaren Lösung) wird mit einem Allihn-Kühler versehen, dessen Kugeln mit Raschig-Ringen gefüllt sind. Der Kühlerventil wird zu ungefähr 2/3 mit Methanol gefüllt. Durch das untere Seitenrohr wird, wenn viele Reduktionen ausgeführt werden sollen, eine enge Capillare mittels eines dickwandigen Gummischlauchs eingeführt, durch welchen ein ganz schwacher Luftstrom mittels einer einfachen Gasometeranordnung getrieben wird, um ein regelmäßiges Sieden des Methanols zu erzielen. Das obere Seitenrohr ist mit einem gewöhnlichen Rückflußküller verbunden. Das offene Ende des Kühlers ist mit einem Thermometer versehen und mit einem Destillationsküller verbunden. Die beschriebene Apparatur erlaubt, die Dämpfe des Alkohols größtenteils zu kondensieren, während ein Gemisch von Aceton + Isopropylalkohol abdestilliert. Bei zweckmäßiger Leitung der Destillation wird das Aceton kontinuierlich entfernt, ohne allzu große Mengen Alkohol mitzutreiben. Ganz analog verläuft der Prozeß, wenn Benzol als Lösungsmittel gebraucht wird. Das Fortschreiten und den Endpunkt der Reaktion erkennt man sehr bequem mit Hilfe einer Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in Salzsäure (1 g in 1 l 2n-HCl). Wenn 5 cm³ dieser Lösung mit einigen Tropfen des Destillats keinen Niederschlag mehr geben, kann die Reaktion als beendet angesehen werden. Um sicher zu sein, erhitzt man 5—10 min

zum schwachen Sieden unter vollständigem Rückfluß und treibt dann einige Tropfen über; wenn hierbei kein Niederschlag entsteht, ist die Acetonbildung sicher beendet. Die Dauer der Reaktion ist für verschiedene Carbonylverbindungen sehr verschieden. Zum Schluß entfernt man den überschüssigen Isopropylalkohol durch Destillation im Vakuum und zersetzt die Aluminiumverbindungen mit verd. Schwefelsäure oder Natronlauge. Die weitere Behandlung hängt von den Eigenschaften des gebildeten Alkohols ab⁶⁾.

Bei der Reduktion von Carotinoidketonen empfiehlt sich nach Karrer u. Solmsen²⁰⁾ die Anwendung nicht zu großer Mengen auf einmal. Als Beispiel sei die Darstellung von Zeaxanthin angeführt.

65 mg Dihydrohodoxanthin in 15 cm³ Benzol + 20 cm³ abs. Isopropylalkohol lösen, mit 2 g Aluminiumisopropylat versetzen und 24 h zum Sieden erhitzen. Es wurde ein 100-cm³-Rundkolben verwendet, auf dem eine Fraktioniersäule mit Drahtspiralen aufgesetzt war. Die Temperatur am oberen Ende, wo sich ein absteigender Kühlertyp befand, war nicht höher als 40°, so daß nur wenige Kubikzentimeter Benzol übergingen. Durch die Apparatur wurde ein sorgfältig gereinigter Stickstoffstrom hindurchgeleitet. Zum Schluß wurde durch Erwärmen mit 20 cm³ 10%iger Kalilauge zersetzt, ausgäther, gewaschen, getrocknet, im Vakuum der Äther verdampft, der Rückstand in Benzol gelöst, an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ chromatographiert, mit Benzol + Methanol eluiert, der Methylalkohol mit Wasser herausgewaschen, das Benzol im Vakuum abdestilliert und das Produkt aus Methylalkohol umkristallisiert.

Hinweise für die Praxis. Zur Reduktion von Aldehyden eignen sich am besten primäre Alkohole und entsprechende Aluminiumalkoholate. Bei einzelnen schwer reduzierbaren Aldehyden bewahren sich die Aluminiumverbindungen sekundärer Alkohole besser. Halogenierte aliphatische Aldehyde, die gut durch Aluminiumalkoholate reduzierbar sind, werden von Magnesiumchloralkoholat katalytisch gespalten; so liefert z. B. Chloral neben Kohlenoxyd und Chloroform Ameisensäureester. Bei der Reduktion empfindlicher Aldehyde, z. B. Crotonaldehyd, mit Magnesiumchloräthylat muß die Konzentration des Katalysators kleiner als üblich sein; außerdem ist es zweckmäßig, überschüssiges Magnesiumäthylat zum Schutz gegen etwa vorhandene Wasserspuren zu verwenden. Phenolaldehyde werden nach Meerwein⁷⁾ besser reduziert als die Methoxymethylverbindungen. Aliphatische Oxyaldehyde reagieren infolge Acetalbildung (vgl. Helferich u. Frick²¹⁾) nur schwer. Benzophenon und Benzhydrol werden vom Äthylat bis zu Kohlenwasserstoff²²⁾ reduziert, wobei als Äquivalent statt Acetaldehyd Essigsäure gebildet wird, ähnlich wie bei der von Diels u. Rhodius²³⁾ beschriebenen Reduktion mit Natriuniunylat. Bei der Reduktion von Carotinoidketonen mittels Aluminiumisopropylat empfiehlt sich nach Karrer u. Solmsen²⁰⁾ die Anwendung nicht zu großer Mengen Substanz auf einmal. Der Einfluß der Lösungsmittel, der Reaktionszeit, der Temperatur und der Konzentration ist von Young, Hartung u. Crossley¹¹⁾ studiert worden. Nach Lund⁶⁾ ist die Dauer der Reaktion für verschiedene Carbonylverbindungen bei der Reduktion mittels Isopropylat sehr verschieden. Ungemein langsam verläuft sie beim Campher, schnell bei den meisten Aldehyden und bei einfachen Ketonen, wie Cyclohexanon. Mehrfach ungesättigte Ketone, wie Dibenzalaceton, Cinnamalacetophenon u. a., bilden sehr leicht Äther mit dem Isopropylalkohol. Unanwendbar ist die Methode auf Ketone mit starker Enolisierungstendenz: es bilden sich Aluminiumenolate, die nicht reduziert werden. So können z. B. Acetessigester, Dibenzoylmethan, Chelidonsäureester u. a. nicht reduziert werden. Dagegen läßt sich α -Benzal-acetessigester glatt hydrieren. Phenolketone und Ketonsäuren, deren Aluminiumsalze in Isopropylalkohol unlöslich sind, eignen sich auch nicht zur Reduktion mittels Isopropylat. Chinon wird von Isopropylalkohol/Al-Isopropylat schnell reduziert, aber es scheidet sich unlösliches Aluminiumhydrochinonat ab. Während Nitrogruppen nicht angegriffen werden, werden Nitroso-gruppen, nach einer Bemerkung von Lund⁶⁾ u. U. reduziert. Young, Hartung u. Crossley¹¹⁾ erhielten bei der Reduktion von Crotonaldehyd in Xylo oder Benzol geringere Ausbeuten als in Isopropylalkohol; um eine etwaige Polymerisation zurückzudrängen, empfehlen sie, eher einen Überschuß an Alkoholat, als an Aldehyd zu verwenden. Bei der Reduktion

¹⁶⁾ Stolte u. Lauersen, J. prakt. Chem. **139**, 220 [1934].

¹⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 420 [1910].

¹⁸⁾ Z. physik. Chem. **111**, 98 [1924].
¹⁹⁾ Die Verseifung der als Nebenprodukt gebildeten Ester liefert zusätzliche Mengen an Alkohol.

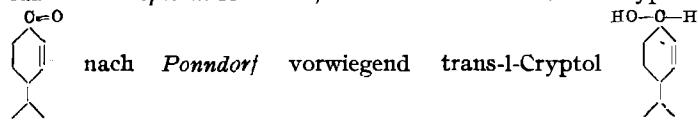
²⁰⁾ Helv. chim. Acta **18**, 477 [1935]; Karrer u. Hübner, ebenda **19**, 476 [1936].

²¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1246 [1925].

²²⁾ Vgl. auch Heilbron, Johnson u. Jones, J. chem. Soc. London **1939**, 1560.

²³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1072 [1909].

hydroaromatischer Ketone entstehen Gemische von cis- und trans-Alkoholen, u. zw. anscheinend nicht in gleicher Menge; so fanden *Gillespie* u. Mitarb.²⁴⁾ bei der Reduktion von 1-Crypton



*Marker u. Rohrmann*²⁵⁾ erhielten bei der Reduktion von Östron ein Gemisch von α - und β -Östradiol. *Miescher u. Fischer*²⁶⁾, die die Reduktion von Androstendion mittels Aluminium-tert. Butylat in einem Gemisch von sek. Butylalkohol und Benzol durchführten, erhielten cis- und trans-Testosteron; durch Erwärmen mit konz. Salzsäure konnte die cis-Verbindung zerstört werden. Hingewiesen sei noch auf die von *H. Schmidt*²⁷⁾ beobachtete Polymerisation von Isocitral bei zu langer Einwirkung (mehr als 14 h) von Aluminiumalkoholat.

Da beim Arbeiten mit Aluminiumalkoholaten stets absolut wasserfreie Alkohole verwendet werden müssen, sei auf deren Darstellung kurz eingegangen.

Zur Gewinnung von absolutem Äthanol wird 96%iger Sprit mit gebranntem Kalk (500 g auf 1 l) etwa 8 h am Rückfluß unter Feuchtigkeitsabschluß gekocht, dann abdestilliert (zum Schluß unter schwachem Vakuum), über metallischem Ca erneut etwa 2 h gekocht und wieder in eine trockne Vorlage abdestilliert. Es empfiehlt sich eine Dichtekontrolle durch Spindeln. Bei der Gewinnung von wasserfreiem Isopropylalkohol kann man ähnlich verfahren. *Gillespie u. Macbeth*²⁸⁾ empfehlen, folgendermaßen vorzugehen: Das käufliche Isopropanol wird zunächst über CaO aufbewahrt; bei Bedarf werden 2 l mit 5–10 g Ca 2 h unter Rückfluß und CaCl_2 -Verschluß gekocht, sodann in ein Gefäß mit etwas Aluminiumisopropylat übergetrieben und sofort weiter in eine trockne Vorlage destilliert. Ein derartiges Produkt löst mit HgCl_2 bestäubte Aluminiumfolie beim Kochen in 25–30 min. Die bei der Reduktion nach *Pondorf* abfallenden Destillate (Siedepunkt bis 80°) können durch einständiges Kochen mit amalgamiertem Aluminium für weitere Versuche wiedergewonnen werden.

Beim Regenerieren von Isopropylalkohol ist jedoch Vorsicht am Platze, wie eine Warnung von Wagner-Jauregg²⁹⁾ eindringlich zeigt.

Durch Reduktion nach Meerwein-Ponndorf dargestellte Alkohole

Alkohol	Reduktionsmittel	Katalysator	Ausbeute %	Autor
<i>4^{4,5}-Androstendiol-(3,17)</i>	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Buemannd u. Mitarb. ⁴⁹⁾
Androstendiolpinakon ..	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Branz, Pat. 842940 ⁵⁰⁾
Anisalkohol (i. d. Kälte)	Äthanol	Al-Äthylat	84,6	Meerwein-Schmidt ⁵¹⁾
Anisalkohol (i. d. Kälte)	Äthanol	Mg-Chloräthylat	75	Meerwein-Schmidt ⁵¹⁾
Anisalkohol (i. d. Kälte)	Benzylalkohol	Na-Benzylat	—	Ponnidor ¹⁰⁾
Benzhydrol	Isopropanol	Al-Isopropylat	100	Lund ⁴⁸⁾
Benzylalkohol	Äthanol	Al-Äthylat	89	Meerwein ⁵²⁾
Benzylalkohol	Äthanol	Zr-Äthylat	70,2	Meerwein ⁵³⁾
Benzylalkohol	Äthanol	Sn-(IV)-Äthylat	73,5	Meerwein ⁵³⁾
Benzylalkohol	Äthanol	Tl-(IV)-Äthylat	42,5	Meerwein ⁵³⁾
Benzylalkohol	Äthanol	Mg-Chloräthylat	76	Meerwein-Schmidt ⁵¹⁾
Benzylalkohol	Isopropanol	Al-Isopropylat	55	Young u. Mitarb. ⁵⁴⁾
Borneol + Isoborneol ..	Isopropanol	Al-Isopropylat	100	Young u. Mitarb. ⁵⁴⁾
Butanol	Isopropanol	Al-Isopropylat	36	Young u. Mitarb. ⁵⁴⁾
Butanol	Äthanol	Al-Äthylat	6	Young u. Mitarb. ⁵⁴⁾
β -Butylenglykol	Äthanol	Al-Äthylat	30	Meerwein ⁵⁵⁾
β -Brom-crotonalkohol ..	Äthanol	Mg-Chloräthylat	—	Meerwein ⁵⁵⁾
β -Brom-zimtalkohol ..	Äthanol	Mg-Chloräthylat	—	Meerwein ⁵⁵⁾
Capsanthol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Karrer-Hübner ⁵⁶⁾
d-Carveol	Isopropanol	Al-Isopropylat	80	Ponnidor ¹⁰⁾ , Docuvre ⁵⁷⁾ , Johnston u. Read ⁵⁸⁾
d-Carveol	n-Butanol	Al-Butylat	30	Docuvre ⁵⁹⁾
p-Chlor-benzylalkohol ..	Äthanol	Al-Äthylat	92,4	Meerwein-Schmidt ⁵¹⁾
β -Chlor-crotonalkohol ..	Äthanol	Mg-Chloräthylat	—	Meerwein ⁵⁵⁾
β -Chlor-zimtalkohol ..	Äthanol	Mg-Chloräthylat	—	Meerwein ⁵⁵⁾
Citronellol	Äthanol	Mg-Chloräthylat	70-80	Meerwein ⁵⁵⁾
Citronellol	Isopropanol	Al-Isopropylat	32	Young u. Mitarb. ⁵⁴⁾
trans-L-Cryptol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Gillespie u. Mitarb. ⁵⁹⁾
Cyclohexanol	Isopropanol	Al-Isopropylat	95	Lund ⁴⁸⁾
Cyclopentanol	Isopropanol	Al-Isopropylat	33	Lund ⁴⁸⁾
α -Dekanol	Isopropanol	Al-Isopropylat	95	Lund ⁴⁸⁾
Dehydrocholesterine	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Windaus u. Kauffmann ⁶⁰⁾
DiÄthylcarbinol	Isopropanol	Al-Isopropylat	60	Windaus u. Kauffmann ⁶⁰⁾
4,20-Diaceton-oxy- pregnanol-(3)	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Marker u. Mitarb. ⁶¹⁾

Alkohol	Reduktionsmittel	Katalysator	Ausbeute %	Autor
Dihydrodestron	Isopropanol	Al-Isopropylat	75	Marker u. Mitarb. ⁴⁴⁾
Di-n-propylcarbinol	Isopropanol	Al-Isopropylat	92	Lund ⁴⁵⁾
Fluorenol	Isopropanol	Al-Isopropylat	89	Lund ⁴⁵⁾
Furfuralkohol	Äthanol	Al-Äthylat	88	Meerwein-Schmidt ¹¹⁾
Geraniol + Nerol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Ponndorf ¹⁰⁾
Hydroxycitronellol	Äthanol	Mg-Cl-Äthylat	78	Meerwein ¹⁷⁾
Jonol	Isopropanol	Na-Isopropylat	25	Verley ⁴⁶⁾
Menthol	Amylalkohol	Na-Amylat	—	Ponndorf ¹⁰⁾
Menthol + Isomenthol	Isopropanol	Al-Isopropylat	90	Lund ⁴⁵⁾
Mesohydrobenzoin	Isopropanol	Al-Isopropylat	90	Lund ⁴⁵⁾
Methylcyclohexanol	Isopropanol	Al-Isopropylat	90-95	Lund ⁴⁵⁾
Methylbicyclcarbinol	Isopropanol	Na-Isopropylat	—	Verley ⁴⁸⁾
Methylisobutylcarbinol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Lund ⁴⁵⁾
Methyl- α -naphthylcarbinol	Isopropanol	Al-Isopropylat	95	Lund ⁴⁵⁾
Methyl- β -naphthylcarbinol	Isopropanol	Al-Isopropylat	90	Lund ⁴⁵⁾
Methyl-m-nitro-phenylcarbinol	Isopropanol	Al-Isopropylat	76	Lund ⁴⁵⁾
Methylnonylcarbinol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Verley ⁴⁵⁾
2-Methyl-2-pentenol-(4)	Isopropanol	Na-Isopropylat	92	Verley ⁴⁵⁾
Methylphenylcarbinol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Dupont-Meritt ⁴⁹⁾
Methylphenylcarbinol	sek. Octylalkohol	Al-Isopropylat	93	Lund ⁴⁵⁾
d,L- α -Methyl-y-n-propylallylalkohol	Isopropanol	Na-sek. Octylat	—	Verley ⁴⁵⁾
d-Neoisopropyl	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Arcus-Kenny ⁵⁰⁾
p-Nitro-benzhydrol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Short-Read ⁵¹⁾
α -Nitro-benzylalkohol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Lund ⁴⁵⁾
p-Nitro-benzylalkohol	Äthanol	Al-Äthylat	92	Meerwein-Schmidt ¹¹⁾
p-Nitro-zimtalkohol	Äthanol	Mg-Cl-Äthylat	70	Meerwein ¹⁷⁾
α -Nitro-zimtalkohol	Äthanol	Mg-Cl-Äthylat	70	Meerwein ¹⁷⁾
p-Nitro-zimtalkohol	Äthanol	Mg-Cl-Äthylat	—	Meerwein ¹⁷⁾
α - und β -Östradiol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Meerwein ¹⁷⁾
Ostradioibenzyläther	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Marker-Rohrhamer ⁵²⁾
α -7-Oxy-epichloresterylacetat	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Franz. Pat. 842722a
Phenylbrommethylcarbinol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Windaus-Naggat ⁵³⁾
11-Phenyl-undecapentaen-(2,4,6,8,10)-ol-(1)	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Lund ⁴⁵⁾
cis- α , trans-Testosteron	sek. Butanol	Al-tert. Butylat	70	Kuhn-Wallenbergs ⁵⁴⁾
1,1,1,3-Tetrachlor-isopropano	Äthanol	Mg-Chloräthylat	—	Miesacher-Fischer ⁵⁵⁾
1,1,3,3-Tetrachlor-isopropano	Äthanol	Mg-Chloräthylat	—	Meerwein ¹⁷⁾
2,5,5,9-Tetramethyl-5,6,7,8,9,10-hexahydronaphthalalkohol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Batty, Heilbron Jones ⁴⁵⁾
Triflormethylalkohol	Äthanol	Al-Äthylat	69	Meerwein-Schmidt ¹¹⁾
Triflormethylalkohol	Isopropanol	Al-Isopropylat	77	Lund ⁴⁵⁾
Trichlormethylalkohol	Äthanol	Al-Äthylat	85	Meerwein-Schmidt ¹¹⁾
β,β,γ -Trichlor-butylalkohol	Äthanol	Al-Äthylat	92	Meerwein-Schmidt ¹¹⁾
1,1,1-Trichlor-isopropylalkohol	Äthanol	Al-Äthylat	67	Meerwein-Schmidt ¹¹⁾
Trichlormethylphenylcarbinol	Äthanol	Al-Isopropylat	68,5	Meerwein-Schmidt ¹¹⁾
Vitamin A ₁ (?)	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Heilbron, Johnson u. Jones ⁵⁶⁾
Xanthhydrat	Isopropanol	Al-Isopropylat	90	Lund ⁴⁵⁾
Zeaxanthin	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Karrer-Salmson ⁵⁷⁾
Zimtalkohol	Äthanol	Al-Äthylat	85,5	Meerwein-Schmidt ¹¹⁾
Zimtalkohol	Äthanol	Mg-Chloräthylat	80	Meerwein-Schmidt ¹¹⁾
Zimtalkohol	Isopropanol	Al-Isopropylat	68	Young u. Mitarb. ¹¹⁾
Zimtalkohol	Benzylalkohol	Al-Benzylat	80	Ponndorf ¹⁰⁾
Zimtalkohol	1-Menthol	Al-Menthylat	71	Ponndorf ¹⁰⁾

Oxydationen von Oxyverbindungen nach Oppenauer

Wie schon einleitend ausgeführt wurde, hat das Verfahren zur Oxydation von Alkoholgruppen nach Oppenauer in neuerer Zeit vor allem auf dem Gebiet der Sterine seine Bewährungsprobe geliefert. Aber auch beim Studium der Abkömmlinge der Vitamine A und D, bei denen die Gegenwart von Kohlenstoffdoppelbindungen und die Kostbarkeit des Ausgangsmaterials ebenso wie bei den Sterinen die Anwendung selektiver Oxydationsmittel von bewährter Wirkung gebot, hat man sich dieser Methode bedient.

Als Oxydationsmittel verwendet man in der Praxis ausschließlich Ketone. Allein schon Verley⁴³⁾ hat gezeigt, daß grundsätzlich eine Oxydation der genannten Art auch mittels Aldehyden möglich ist. Er verwandte z. B. Butyraldehyd, der in Gegenwart von Aluminiumäthylat auf Geraniol zur Einwirkung kam; da jedoch das gebildete Butanol nicht entfernt wurde und die Umsetzung in Abwesenheit von Benzol verlief, trat eine störende Tischtschenkosche Esterkondensation ein. Auch Ponndorf¹⁰⁾ führte eine Oxydation von *l*-Menthol zu Menthon mittels Zimtaldehyd in Gegenwart von Aluminiumisopropylat durch und zeigte, daß der Oxy-

²⁴⁾ *Gillespie, Macbeth u. Swanson*, J. chem. Soc. London **1938**, 1820; *Cooke, Gillespie u. Macbeth*, ebenda **1939**, 518; *Gillespie u. Macbeth*, ebenda **1939**, 1581.

²⁵) J. Amer. chem. Soc. **60**, 2927 [1938]. ²⁶) Helv. chim. Acta **22**, 158 [1939].
²⁷) Dr. Schimigal u. Co. 1929, 114. ²⁸) J. chem. Soc. London 1929, 1521.

²⁷⁾ Ber. Schimmel u. Co. 1939, 114. ²⁸⁾ J. chem. Soc. London 1939, 1531.
²⁹⁾ Diese Ztschr. 53, 709 [1939]; vgl. a. Häusler, ebenda 53, 89 [1940].

²⁰) Diese Zeschr. 53, 709 [1939]; vgl. u. Haüssler, ebenda 53, 89 [1940].
²¹) Butenandt, Tscherning u. Hanisch, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2097 [1935].

²¹⁾ N. V. Organon, Chem. Ztrbl. **1940**, I, 429.
²²⁾ J. chem. Soc. London **1924**, 222. ²³⁾ Liebigs Ann. Chem. **549**, 819 (1923).

²³) J. chem. Soc. London 1934, 233. ²⁵) Liebigs Ann. Chem. 542, 218 [1939].
²⁴⁾ Marker, Wittle, Plambeck jr., Rohrmann, Krueger u., Ulshafer, J. Amer. chem. Soc.

Marker, Wille, Riedeck Jr., Rohrmann, Krueger u. Wismer, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3317 [1939].

²⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 41, 788 [1927].

^{38) Ebenda [5] 6, 1215 [1939]}

²⁸⁾ Ebenda 1889, 1306; vgl. Da

⁴⁰) Chinoin, Chem. Ztrbl. 1940.

⁴³) Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 537 [1925].

[7]:

³⁷) J. chem. Soc. London 1938, 698.

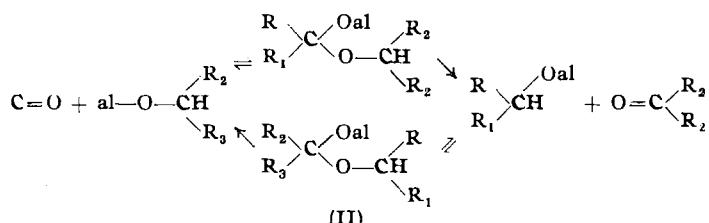
J. Soc. chim. France [5] **2**, 298 [1935].

⁴²) J. chem. Soc. London 1939, 1556.

²⁴) J. chem. Soc. London 1989, 1556.

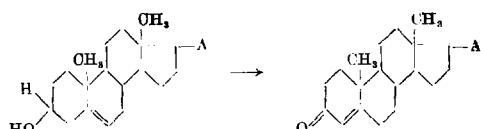
dationsstufenaustausch auch ohne Katalysator, allerdings mit schlechter Ausbeute verlaufen kann (Oxydation von Benzylalkohol mittels Anisaldehyd).

Beim Versuch der Anwendung dieses Verfahrens auf einen neuen Fall kommen aber nur Aceton (frisch über CaCl_2 destilliert) oder Cyclohexanon als Oxydationsmittel sowie Aluminium-tert. butylat bzw. Aluminiumphenolat⁴⁴⁾ als Katalysatoren in Frage. Durch einen Überschuß an Ketoverbindung läßt sich nach Oppenauer²⁾ das Gleichgewicht:

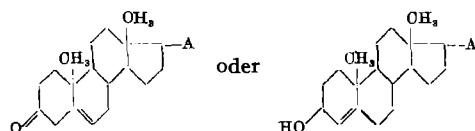


in Richtung der Dehydrierung der Alkoholkomponente verschieben. Eigenartig ist der günstige Einfluß von Benzol oder Toluol als Lösungsmittel: So setzt sich die Aluminiumbindung des Cholesterins mit Aceton allein nicht um; erst auf Zusatz von Benzol beobachtet man eine Reaktion. Oppenauer²⁾ führt diese Erscheinung auf die Schwerlöslichkeit bzw. die geringe Zerfallstendenz der obigen Intermediärverbindung II zurück. Die Oxydation kann in der Wärme, aber auch bei Zimmertemperatur durchgeführt werden (Reichstein u. v. Euw^{45a)}).

In fast allen Beispielen aus dem Schrifttum der letzten Jahre wird die Oppenauer-Oxydation zur Darstellung der Sterinketone nach dem allgemeinen Schema:



verwandt. Die Seitenkette A kann verschiedenster Art sein: Estergruppe, ungesättigter Kohlenwasserstoffrest, Acetal u. a. Sehr charakteristisch ist dabei die Wanderung der Kohlenstoffdoppelbindung von der 5,6-Stellung in die Konjugation zur C=O-Gruppe. Das zu vermutende Zwischenprodukt



konnte noch nie gefaßt werden. Es gilt also der Satz: Bei der Dehydrierung von α , β - und β , γ -ungesättigten Alkoholen nach dem Verfahren von Oppenauer entstehen α , β -ungesättigte Ketone^{46b)}.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß auch Sterinketone als Oxydationsmittel fungieren können; im Sonderfall erhält man auch Dismutationen, so bei der Umwandlung von Dehydroandrosteron in Testosteron (Oppenauer²⁾).

Zunächst sei als Beispiel die Darstellung eines Sterinketons geschildert.

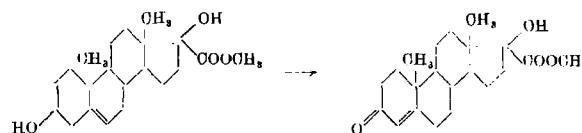
Cholestenon aus Cholesterin²⁾.

Eine Lösung von 10 g Cholesterin in 120 g heißem Aceton wird mit einer Lösung von 12 g kristallisiertem Aluminium-tert. Butylat in 300 cm³ Benzol versetzt und 10 h am Rückfluß gekocht. Die Reaktionslösung wird zur Entfernung des Aluminiums gründlich mit verd. Schwefelsäure ausgeschüttelt und die Benzolschicht gewaschen, getrocknet und abgedampft. Ausbeute 8,9 g Keton vom Fp. 79—80°.

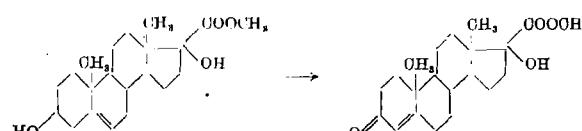
Als weiteres Beispiel sei die Darstellung des 3-Keto-17(α)-oxy-ätiocoholen-(4)-säuremethylesters angeführt^{46c)}.

50 mg 3(β),17(α)-Dioxy-ätiocoholen-(5)-säuremethylester werden zur völligen Entfernung des Hydratwassers (!) in Toluol gelöst und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit 4,5 cm³ abs. Benzol, 1,5 cm³ Aceton und 200 mg frisch im Hochvakuum

destilliertem Aluminium-tert. Butylat 24 h unter Rückfluß im Schliffkolben und unter Feuchtigkeitsausschluß gekocht. Nach dem Eindampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum wurde der Rückstand mit Äther und verd. Salzsäure aufgenommen, die ätherische Lösung mit Salzsäure, verd. Natronlauge in Gegenwart von Eis und schließlich mit Wasser gewaschen. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbliebene Rückstand wurde mit Girards Reagens T in Methylalkohol-Eisessig behandelt und aufgearbeitet.

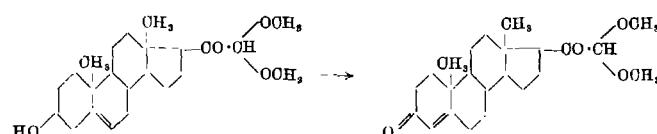


Analog wurde von Reichstein, Meystre und v. Euw die Oxydation des 3(β), 17(β)-Dioxy-ätiocoholen-(5)-säuremethylesters zum 3-Keto-17(β)-oxy-ätiocoholen-(4)-säuremethylester durchgeführt.



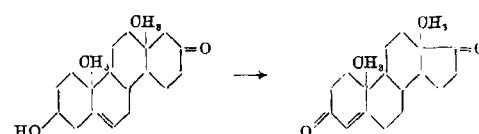
Beim Vorliegen einer säureempfindlichen Gruppe im Molekül muß die Aufarbeitung entsprechend geleitet werden. So wurde nach der in gleicher Weise wie oben durchgeföhrten Oxydation des Pregnen-(5)-ol-(3)-on-(20)-al-(21)-dimethylacetals zum Pregnen-(4)-dion-(3,20)-al-(21)-dimethylacetal von Reich u. Reichstein⁴⁷⁾ die Aufarbeitung folgendermaßen durchgeführt.

Nach dem Abdampfen des Acetons im Vakuum wurde der Rückstand mit Äther in einen Scheidetrichter gespült, zweimal mit einer konz. Seignettesalz-Lösung unter Zusatz von etwas Soda, dann mit Sodalösung und Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand in Benzol gelöst, mit 9 Teilen Pentan versetzt und über 6 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Oxydation und das Chromatographieren mußte in diesem Falle dreimal durchgeführt werden.

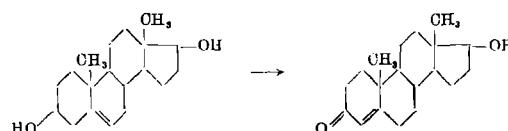


Im folgenden sind einige weitere Beispiele aus dem Schrifttum angeführt.

Schon Oppenauer^{2,48)} hatte die Darstellung von Androstendion aus Dehydroandrosteron mittels Al-tert. Butylat und Aceton beschrieben.



Der Vorgang verläuft aber nicht einheitlich, da nach einem Patent der N. V. Organon⁴⁹⁾ nebenbei $\Delta^{5,6}$ -Androstendiol, Androstendion und Testosteron²⁸⁾ gebildet werden; hierbei wurde übrigens Benzin als Lösungsmittel verwandt. Im Zusammenhang hiermit sei darauf hingewiesen, daß sich nach S. Kuwada u. T. Joyama⁴⁴⁾ bei der partiellen Oxydation von $\Delta^{5,6}$ -Androstendiol-(3,17) zu Testosteron mittels Aceton



Aluminiumnäthylat und -isopropylat (auch in Benzol) nicht so gut bewährten wie Butylat; am besten wirkte das leicht darstellbare Al-Phenolat: Aus 1 g Diol wurden 0,4 g Testosteron erhalten.

⁴⁴⁾ Ebenda 22, 1124 [1939].

^{45a)} Vgl. die Darstellung von 17-Isomethyltestosteron durch Miescher u. Klarer, ebenda 22, 962 [1939]. Tschinajewa, Uschakov u. Martechevski, Chem. Ztbl. 1940, I, 2954, haben 17-Methyltestosteron durch Oxydation von 17-Methyl-androstendiol-(3,17) mittels Aceton + Al-Isopropylat dargestellt.

^{46b)} Franz. Pat. 823618; Chem. Ztbl. 1939, I, 355.

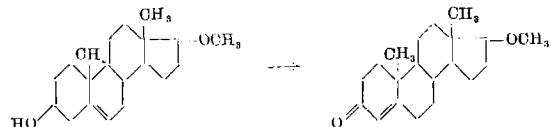
^{46c)} Kuwada u. Joyama, Chem. Ztbl. 1938, II, 1612.

⁴⁷⁾ Helv. chim. Acta 23, 136 [1940].

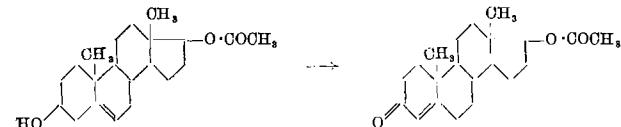
^{48b)} Windfuhr u. Roosen-Runge, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 260, 181 [1939].

⁴⁹⁾ Reichstein, Meystre u. v. Euw, Helv. chim. Acta 22, 1107 [1939].

Die mittels Butylat durchgeführte Oxydation von 17-Methyl- $\Delta^{5,6}$ -androstendiol-(3,17) zu Methyltestosteron

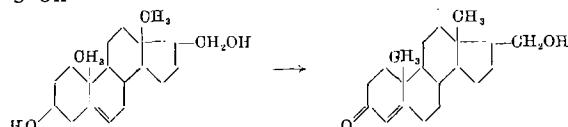


sowie die Darstellung von Testosteronacetat aus 17-Acetyl- $\Delta^{5,6}$ -androstendiol-(13,7)

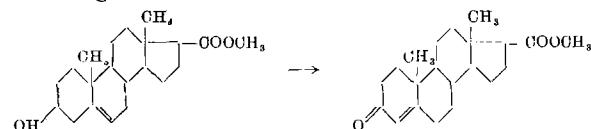


wurde von Oppenauer²⁾ beschrieben.

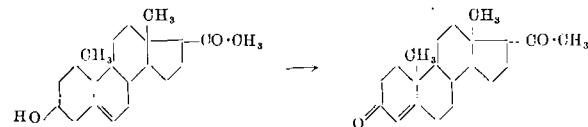
Überraschend leicht geht die Dehydrierung von Δ^5 -17-Oxymethyl-androsten-3-ol zu Δ^4 -17-Oxymethyl-androsten-3-on



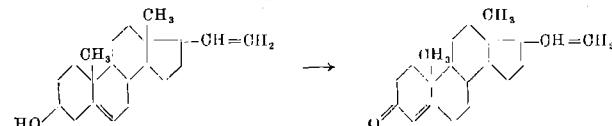
mittels Al-Isopropylat und Cyclohexanon in Toluollösung nach Miescher u. Wettstein⁶⁰⁾. Dieselben Autoren haben in gleicher Weise auch die Oxydation von Δ^5 -3-Oxy-ätiocolensäuremethylester zu Δ^4 -3-Keto-ätiocolensäuremethylester durchgeführt.



Die von Oppenauer²⁾ sowie Goldberg u. Äschbacher⁵¹⁾ beschriebene Darstellung von Progesteron aus Δ^5 -Pregnienol-(3)-on-(20)

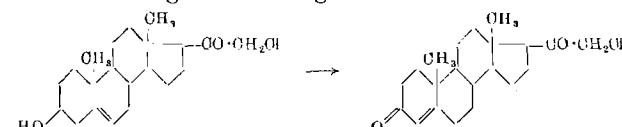


bietet technisch nichts Neues. Das gleiche gilt von der mittels Butylat und Aceton durchgeführten Oxydation von Pregnadienol-(3) zu Pregnadienon-(3)



die Ruzicka, Goldberg u. Hardegger⁵²⁾ beschrieben haben.

Es war schon bei der Besprechung der Reduktion nach Meerwein-Ponndorf darauf hingewiesen worden, daß halogenierte Substanzen gefahrlos der Oxydoreduktion in Gegenwart von Aluminiumalkoholaten unterworfen werden können. Diese Erfahrung bestätigte sich, wie Reich u. Reichstein⁴⁷⁾ fanden, bei der Oxydation von 21-Chlor-pregnanolon zu 21-Chlorprogesteron; auch bei den analogen Bromderivaten wurde das Halogen nicht angetastet.



In diesem Zusammenhang sei auch die von Fernholz u. Stavely⁶³⁾ beschriebene Oxydation von Stigmasterin-22,23-dibromid mittels Butylat und Aceton in Benzol zu Stigmastendienon-22,23-dibromid angeführt. Die gleichen Verfasser beschreiben auch die Darstellung von Stigmastadienon aus Stigmasterin durch 2 stündiges Kochen mit Al-Isopropylat und Cyclohexanon in Toluol.

⁵⁰⁾ Helv. chim. Acta **22**, 1262 [1939].

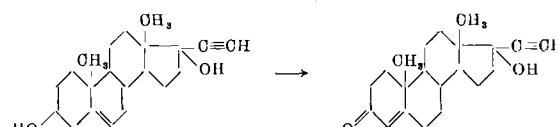
⁵¹⁾ Ebenda **22**, 1185 [1939]; vgl. die Darstellung von Neo-Progesteron durch Miescher u. Kägi, ebenda **22**, 184 [1939].

⁵²⁾ Ebenda **22**, 1294 [1939].

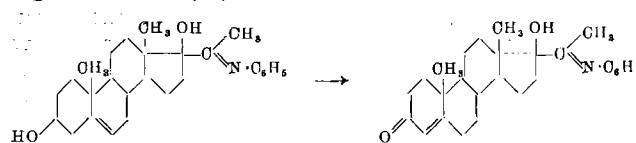
⁵³⁾ J. Amer. chem. Soc. **61**, 2956 [1939].

Die Oxydation eines Acetylenderivates wird in einem Patent der Ciba⁵⁴⁾ beschrieben.

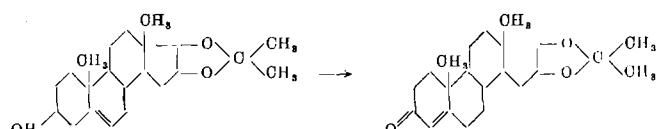
Man löst danach 0,5 g $\Delta^{5,6}$ -17-Äthinylandrostendiol-(3,17) in 10 g trockenem Aceton, fügt 1 g Al-tert. Butylat und 40 g abs. Toluol hinzu, kocht 21 h am Rückfluß, verdünnt mit 100 g Äther, wäscht mit verd. Mineralsäuren und Wasser, trocknet und destilliert nach dem Verjagen der Lösungsmittel das gebildete Δ^4 -17-Äthinylandrosten-3-on-17-ol.



Auch stickstoffhaltige Derivate der Sterinreihe sind der Oxydation nach Oppenauer unterworfen worden. So beschreiben Goldberg u. Äschbacher⁵⁵⁾ die Dehydrierung von Δ^5 -3,17-Dioxy-pregnenonanil-(20) zu Δ^4 -3-Keto-17-oxy-pregnenonanil-(20)

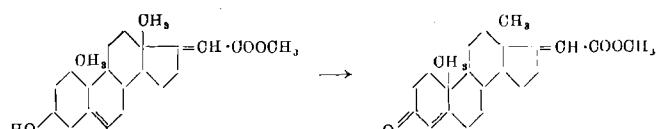


Von Butenandt, Schmidt-Thomé u. Weiß⁵⁶⁾ ist zur Darstellung des 16-Oxy-testosterons die Oxydation der entsprechenden Acetonverbindung mittels Al-Isopropylat und Cyclohexanon durchgeführt worden.

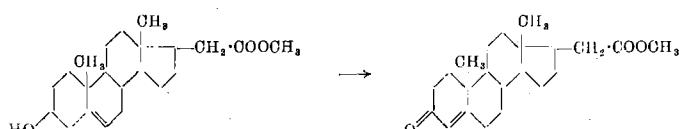


Nach Abspaltung des Acetonrestes wurde das gewünschte Testosteronderivat erhalten.

Plattner u. Schreck⁵⁷⁾ haben wiederum Al-tert. Butylat und Aceton in Benzol zur Oxydation von $\Delta^{5,17}$ -3-Oxy-pregnadien-21-säuremethylester zum $\Delta^{4,17}$ -Pregnadien-3-on-21-säuremethylester



sowie zur Darstellung von Δ^4 -Pregnien-3-on-21-säuremethylester aus Δ^5 -3-Oxy-pregnien-21-säuremethylester



gewählt.

Schließlich seien noch die von Oppenauer²⁾ beschriebene Oxydation von Ergosterin zu Ergostatrienon und die von Windaus u. Kaufmann⁵⁸⁾ durchgeführte Darstellung von Dehydrocholesterolon aus 7-Dehydrocholesterin, beide mittels Butylat und Aceton, angeführt. Nach einem Patent der Schering-Kahlbaum A.-G.⁵⁹⁾ soll sich auch die Kombination von Magnesiumchloräthylat mit Acetophenon zur Oxydation des Cholesterins zum Cholestenon eignen.

Außerhalb der Sterinreihe ist die Oppenauer-Oxydation verhältnismäßig selten angewandt worden. Fraglos bietet sich hier noch ein weites Feld zur Betätigung, wenn auch störende Nebenreaktionen, wie Kondensationen mit der zur Dehydrierung angewandten Ketoverbindung, vielfach in Kauf genommen werden müssen.

So berichteten Batty, Burawoy, Harper, Heilbron u. Jones⁵⁹⁾, daß Citral durch Al-tert. Butylat in Gegenwart von Aceton zu Pseudojonon kondensiert wird; letzteres entsteht

⁵⁴⁾ Franz. Pat. 840854; Chem. Ztbl. **1940**, I, 915.

⁵⁵⁾ Helv. chim. Acta **22**, 1188 [1939].

⁵⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 417 [1939].

⁵⁷⁾ Helv. chim. Acta **22**, 1178 [1939].

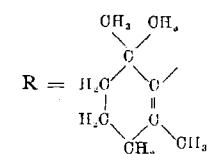
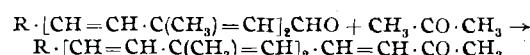
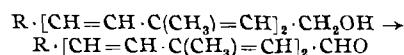
⁵⁸⁾ Franz. Pat. 822551; Chem. Ztbl. **1938**, II, 120.

⁵⁹⁾ J. chem. Soc. London **1938**, 175.

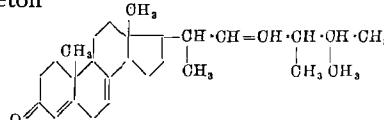
im übrigen auch aus Geraniol. Es wurden entsprechende Kondensationsversuche außerdem mit Zinnt-, Furfur- und Benzylalkohol durchgeführt, um an Modellbeispielen die Gelegentlich der Oxydation von Axerophthol (Vitamin A₁) nach Oppenauer auftretenden Reaktionen kennenzulernen.

Dabei zeigte sich, daß bei der Umsetzung von Zimtalcohol mit Diäthylketon²²⁾ in Gegenwart von Aluminiumbutylat in 35%iger Ausbeute α -Cinnamylidendiäthylketon gebildet wird. In analoger Weise entstand aus Benzylalkohol das α -Benzylidendiäthylketon und aus Furfuralkohol das α -Furfurylidendiäthylketon. Mit Diisopropylketon lieferte der Zimtalcohol in Gegenwart von $Al(OCH_3)_3$ nur 5% Zimtaldehyd.

Aus Axerophthol entsteht durch Einwirkung von Aceton in Gegenwart von Al-tert. butylat oder Al-Isopropylat das Axerophthyliden-aceton, d. h. es kondensiert sich der zunächst gebildete Aldehyd mit dem als Oxydationsmittel angewandten Keton nach:



Zum Schluß sei noch die von Windaus u. Roosen-Runge⁴⁵⁾ beschriebene Dehydrierung des Dihydrovitamins D₂ angeführt, bei der die Kombination Aluminiumisobutylat und Aceton in Benzol Anwendung fand. Das gebildete α , β -ungesättigte Keton



wurde in Form seines Semicarbazons aus dem Reaktionsprodukt isoliert.

Eingeg. 15. April 1940. [A. 46.]

Über den Einfluß des Ionenradius und der Wertigkeit der Kationen auf den Flüssigkeitsgrad von Silicatschmelzen. (Auszug)*

Von Prof. Dr. K. ENDELL und Dr.-Ing. H. HELLBRÜGGE

Laboratorium für bauwissenschaftliche Technologie an der Technischen Hochschule Berlin

Gemessen an der hohen technischen Bedeutung der Silicatschmelzen (Schlacken, Gläser, Glasuren und Emails) sind nur wenige systematische Forschungen über den Zusammenhang von Viscosität und chemischer Zusammensetzung durchgeführt worden. Auf Grund theoretischer Überlegungen hat W. Weyl¹⁾ zuerst darauf hingewiesen, daß die Viscosität von Silicatschmelzlösungen von der Menge eingesetzter Ionen abhängig ist und daß bei gleicher Ionenkonzentration die Viscosität um so stärker erniedrigt werden muß, je stärker das elektrische Feld bzw. je kleiner der Ionenradius des eingesetzten Ions ist. Für den Sonderfall der Alkalidisilicate konnten G. Heidtkamp u. K. Endell²⁾ dies bestätigen. In andern Fällen, insbes. bei Hochofenschlacken, versagte aber diese Regel, so daß systematische Versuchsreihen zur Klärung der Zusammenhänge notwendig erschienen.

Die Messungen wurden in Platin-20%-Iridium-Geräten oberhalb 10 CGS im Kugelziehviscosimeter nach W. Hählein³⁾, bzw. unterhalb 10 CGS im Schwingviscosimeter nach G. Heidtkamp⁴⁾ unter einwandfreier Kontrolle der Temperatur durchgeführt. Sämtliche Schmelzen wurden nach dem Versuch

analysiert. Die hygrokopischen Alkalidisilicate wurden vor dem Analysieren bei 900° bis zur Gewichtskonstanz ausgeglüht.

Meßergebnisse. Es wurden zunächst die Temperatur-Viscositäts-Beziehungen der Systeme Li_2O-SiO_2 , K_2O-SiO_2 gemessen und aus der Arbeit von Heidtkamp die des Systems Na_2O-SiO_2 übernommen. Es erschien die Umrechnung in Ionenprozente wünschenswert. Abb. 1 u. 2 zeigen die Abhängigkeit der Viscosität in Alkalidisilicaten von der Ionenkonzentration der Kationen bei 1300 und 1450°. Das überraschende Ergebnis dieser Versuchsreihe ist, daß sich mit steigender Ionenkonzentration der Einfluß des Ionenradius der einwertigen Kationen auf die Viscosität umkehrt. Während Kaliumoxyd bei niedriger Konzentration zähflüssiger macht, erniedrigt es bei höherer Konzentration, u. zw. oberhalb des Molverhältnisses $R_2O:SiO_2 = 1:1$, die Viscosität mehr als Lithium. Abb. 3 zeigt den Einfluß des Ionenradius auf die Temperatur-Viscositäts-Beziehung einfacher Metasilicate. Unter Berücksichtigung gleicher Ionenkonzentration verflüssigen die zweiwertigen Kationen stärker als die einwertigen. Um den Einfluß des Ionenradius auf die Viscosität noch an mehr Kationen festzustellen, wurden aus schmelztechnischen Gründen Tonersilicate vom Typus $*RO$ bzw. $*R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ untersucht. Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit der Viscosität bei 1500° und annähernd gleicher Ionenkonzentration (8—12%) der Alumosilicate vom Ionenradius und der Wertigkeit des Kations, Abb. 5 die gleiche Abhängigkeit unter Berücksichtigung gleicher Trennstellen der SiO_4 -Ketten. Die analysierte Ionen- bzw. Molkonzentration ist jeweils in Klammern beigefügt.

* Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beitrag zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 38“ und hat einen Umfang von 16 Seiten, einschl. 21 Abbildungen und 9 Tabellen. Bei Vorausbestellung bis zum 20. Juli 1940 Sonderpreis von RM. 2,40 statt RM. 3,20. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Woyschstraße 37. — Bestellschein im Anzeigenteil.

¹⁾ Glashoch. Ber. 10, 541 [1932].

²⁾ Ebenda 14, 99 [1936].

³⁾ Beilage z. Ztschr. des VDCh. Nr. 12, S. 5 [1935].

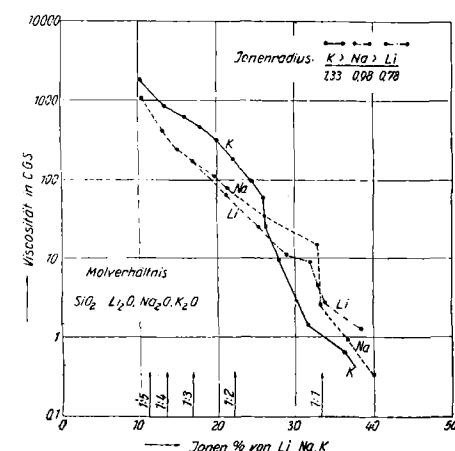


Abb. 1. Abhängigkeit der Viscosität in Alkalidisilicaten von der Ionenkonzentration der Kationen Li, Na und K bei 1300°.

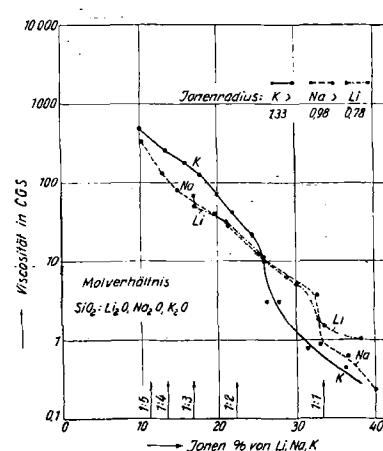


Abb. 2. Abhängigkeit der Viscosität in Alkalidisilicaten von der Ionenkonzentration der Kationen Li, Na, K bei 1450°.

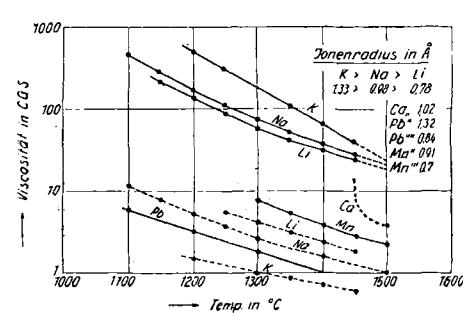


Abb. 3.

Temperaturzähligkeitsbeziehungen bei gleicher Ionenkonzentration R (etwa 20—22% R-Ionen) für den Silicattypus $0,5 R_2O \{ SiO_2 \}$ bzw. $RO \{ SiO_2 \}$

---- $R_2O \cdot Si \cdot O_2$