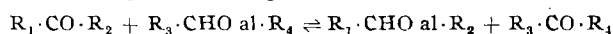


Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

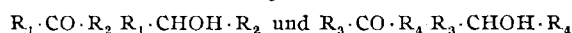
2. Reduktion nach Meerwein-Ponndorf und Oxydation nach Oppenauer

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. Schmid¹⁾ sowie Oppenauer²⁾ u. a. entdeckten Verfahren zur gegenseitigen Überführung von Oxo- und Oxyverbindungen. Die Stoffpaare Aldehyd/prim. 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



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	O ₂ H ₅ ·CO·C ₆ H ₅	0,68
i-C ₃ H ₇ ·CO·C ₆ H ₅	0,39	i-C ₃ H ₇ ·CO·i-C ₃ H ₇	(0,93)
C ₂ H ₅ ·CO·C ₆ H ₅	0,51	n-C ₃ H ₇ ·CO·n-C ₃ H ₇	0,95
n-C ₃ H ₇ ·CO·C ₆ H ₅	0,52	n-C ₃ H ₇ ·CO·n-C ₄ H ₉	0,97
n-C ₄ H ₉ ·CO·C ₆ H ₅	0,55	i-C ₃ H ₇ ·CO·i-C ₃ H ₇	1,00
n-C ₃ H ₇ ·CO·C ₄ H ₉	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 Oxyverbindung 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 tertiärer 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

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 Oxyverbindung 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 intermediär 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 Seite ersetzen sie ebenso erfolgreich die bisher zur Darstellung ungesättigter Sterinketone fast ausschließlich verwandte Chromsäureoxydation.

Im folgenden soll nun zunächst geschildert werden, wie im Einzelfall die Reduktion eines Aldehyds 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, 12)} bzw. Zusatz von fertigem Alkoholat¹³⁾ 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 Chlorcalciumröhrchen vermieden wird. Je höher der Alkohol siedet, um so leichter geht die Auflösung; bei niedrigsiedenden Alkoholen verwendet man mit gutem Erfolg inerte Lösungsmittel, wie Xylol, 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^{6, 12)}.

¹⁾ Man beachte jedoch die große Kondensationsneigung beider Ketone (s. u.).

²⁾ Verley, Bull. Soc. chim. France (4) **37**, 871 [1925].

³⁾ W. Ponndorf, diese Ztschr. **39**, 138 [1926].

⁴⁾ Young, Hartung u. Crossley, J. Amer. chem. Soc. **58**, 100 [1936].

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

⁶⁾ Short u. Read, J. chem. Soc. London **1939**, 1306.

⁷⁾ Meerwein u. Bersin, Liebigs Ann. Chem. **478**, 113 [1929]; Verley, Bull. Soc. chim. France (4) **37**, 537, 871 [1925]; **41**, 788 [1927].

⁸⁾ Vgl. auch Schering A.-G., Amer. Pat. 2170124, Chem. Ztbl. **1940**, I, 1232.

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. **444**, 221 [1925].

¹⁰⁾ H. Adkins u. F. W. Cox, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1151 [1938]; **61**, 3364 [1939].

¹¹⁾ Dimroth, diese Ztschr. **49**, 571 [1933].

¹²⁾ Th. Bersin u. J. Stendel, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1015 [1938].

¹³⁾ H. Lund, ebenda **70**, 1520 [1937].

¹⁴⁾ H. Meerwein, J. prakt. Chem. **147**, 211 [1937].

Aluminiumäthylat, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. 100 g Aluminiumgrieß (Hemelingen-Bremen) werden im Kolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter mit 650 cm³ trockenem Xylol 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 $\frac{1}{4}$ h weiter gekocht, bis die Wasserstoffbildung vollkommen aufgehört hat, sodann wird das Reaktionsprodukt heiß durch ein geheiztes Faltenfilter gegossen, das Xylol 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 tertiärem Butylalkohol unter Rückfluß und Feuchtigkeitsabschluß bis zur Dunkelfärbung erhitzen (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 Butylchloral¹¹⁾. 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 Rückflußkühler ein 60 cm langer, 6 cm weiter, mit siedendem Methanol geheizter Fraktionieraufsatz verwandt (vgl. Hahn¹⁷⁾), der im äußeren Raum mit Glasperlen nach oben abnehmender Größe gefüllt ist. Bei größeren Ansätzen muß der Aufsatz entsprechend größer dimensioniert werden. Der entweichende Acetaldehyd wird in Alkohol und einer Lösung von Na_2SO_3 aufgefangen, die sich in zwei dem Kühler 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 Kühlermantel wird zu ungefähr $\frac{2}{3}$ 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 Rückflußkühler verbunden. Das offene Ende des Kühlers ist mit einem Thermometer versehen und mit einem Destillationskühler 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 mitzureißen. 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. Solmssen²⁰⁾ die Anwendung nicht zu großer Mengen auf einmal. Als Beispiel sei die Darstellung von Zeaxanthin angeführt.

65 mg Dihydrodioxanthin 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 verwandt, auf den eine Fraktioniersäule mit Drahtspiralen aufgesetzt war. Die Temperatur am oberen Ende, wo sich ein absteigender Kühler 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, ausgeäthert, 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 bewähren 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 Wassertropfen 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 Natriumamylat. Bei der Reduktion von Carotinoidketonen mittels Aluminiumisopropylat empfiehlt sich nach Karrer u. Solmssen²⁰⁾ 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 Dibenzalacetone, 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 -Benzalacetessigester glatt hydrieren. Phenolketone und Ketonensäuren, 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 Nitrosogruppen, nach einer Bemerkung von Lund⁶⁾ u. U. reduziert. Young, Hartung u. Crossley¹¹⁾ erhielten bei der Reduktion von Crotonaldehyd in Xylol 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

¹⁰⁾ Slotta u. Lauenstein, 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.

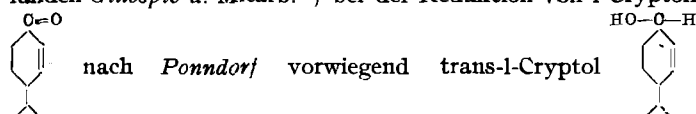
²⁰⁾ Helv. chim. Acta **18**, 477 [1935]; Karrer u. Hübner, ebenda **19**, 476 [1936].

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. Rohrmann²⁵⁾ erhielten bei der Reduktion von Östron ein Gemisch von α - und β -Östradiol. Miescher u. Fischer²⁶⁾, 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. Schmidt²⁷⁾ 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 Spirit mit gebranntem Kalk (500 g auf 1 l) etwa 8 h am Rückfluß unter Feuchtigkeitsschluß gekocht, dann abdestilliert (zum Schluß unter schwachem Vakuum), über metallischem Ca erneut etwa 2 h gekocht und wieder in eine trockene Vorlage abdestilliert. Es empfiehlt sich eine Dichtekontrolle durch Spindeln. Bei der Gewinnung von wasserfreiem Isopropylalkohol kann man ähnlich verfahren. Gillespie u. Macbeth²⁸⁾ 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 trockene Vorlage destilliert. Ein derartiges Produkt löst mit HgCl_2 bestäubte Aluminiumfolie beim Kochen in 25–30 min. Die bei der Reduktion nach Ponndorf abfallenden Destillate (Siedepunkt bis 80°) können durch einstündiges 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
$\Delta^4,5$ -Androstendiol-(3,17)	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Hutenand u. Mitarb. ³⁰⁾
Androstendiolpinakon	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Franz. Pat. 842940 ³¹⁾
Anisalkohol (i. d. Kälte)	Äthanol	Al-Äthylat	84,6	Meerwein-Schmidt ¹⁾
Anisalkohol (i. d. Kälte)	Äthanol	Mg-Chloräthylat	75	Meerwein-Schmidt ¹⁾
Anisalkohol (i. d. Kälte)	Benzylalkohol	Na-Benzylat	—	Ponndorf ¹⁰⁾
Benzhydrol	Isopropanol	Al-Isopropylat	100	Lund ⁴⁾
Benzylalkohol	Äthanol	Al-Äthylat	89	Meerwein ⁷⁾
Benzylalkohol	Äthanol	Zr-Äthylat	70,2	Meerwein ⁷⁾
Benzylalkohol	Äthanol	Sn-(IV)-Äthylat	78,5	Meerwein ⁷⁾
Benzylalkohol	Äthanol	Ti-(IV)-Äthylat	42,5	Meerwein ⁷⁾
Benzylalkohol	Äthanol	Mg-Chloräthylat	76	Meerwein-Schmidt ¹⁾
Benzylalkohol	Isopropanol	Al-Isopropylat	55	Young u. Mitarb. ¹¹⁾
Borneol + Isoborneol	Isopropanol	Al-Isopropylat	100	Lund ⁴⁾
Butanol	Isopropanol	Al-Isopropylat	36	Young u. Mitarb. ¹¹⁾
Butanol	Äthanol	Al-Äthylat	6	Young u. Mitarb. ¹¹⁾
β -Butylenglykol	Äthanol	Al-Äthylat	30	Meerwein ⁷⁾
β -Brom-crotonalkohol	Äthanol	Mg-Chloräthylat	—	Meerwein ⁷⁾
β -Brom-zimtalkohol	Äthanol	Mg-Chloräthylat	—	Meerwein ⁷⁾
Capanthol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Karrer-Hübner ²⁹⁾
d-Carveol	Isopropanol	Al-Isopropylat	80	Ponndorf ¹⁰⁾ , Doeuvre ³²⁾ , Johnston u. Read ³³⁾
d-Carveol	n-Butanol	Al-Butylat	30	Doeuvre ³²⁾
p-Chlor-benzylalkohol	Äthanol	Al-Äthylat	92,4	Meerwein-Schmidt ¹⁾
β -Chlor-crotonalkohol	Äthanol	Mg-Chloräthylat	—	Meerwein ⁷⁾
β -Chlor-zimtalkohol	Äthanol	Mg-Chloräthylat	—	Meerwein ⁷⁾
Citronellol	Äthanol	Mg-Chloräthylat	70–80	Meerwein ⁷⁾
Citronellol	Isopropanol	Al-Isopropylat	32	Young u. Mitarb. ¹¹⁾
trans-1-Cryptol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Gillespie u. Mitarb. ²⁴⁾
Cyclohexanol	Isopropanol	Al-Isopropylat	95	Lund ⁴⁾
Cyclopentanol	Isopropanol	Al-Isopropylat	33	Lund ⁴⁾
α -Dekalol	Isopropanol	Al-Isopropylat	95	Lund ⁴⁾
Dehydrocholesterine	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Windaus u. Kaufmann ³⁴⁾
Dihäthylcarbinol	Isopropanol	Al-Isopropylat	60	Windaus u. Kaufmann ³⁴⁾
4,20-Diaceton-oxy-pregnol-(3)	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Marker u. Mitarb. ³⁵⁾

²⁴⁾ Gillespie, Macbeth u. Swanson, J. chem. Soc. London **1938**, 1820; Cooke, Gillespie u. Macbeth, ebenda **1939**, 518; Gillespie u. Macbeth, ebenda **1939**, 1531.

²⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **60**, 2927 [1938].

²⁶⁾ Ber. Schimmel u. Co. **1939**, 114. ²⁷⁾ J. chem. Soc. London **1939**, 1531.

²⁸⁾ Diese Ztschr. **52**, 709 [1939]; vgl. a. Häussler, ebenda **53**, 89 [1940].

²⁹⁾ Huttenand, Fischer u. Hantsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2087 [1935].

³⁰⁾ V. V. Organon, Chem. Ztbl. **1940**, I, 429.

³¹⁾ J. chem. Soc. London **1934**, 233. ³²⁾ Liebigs Ann. Chem. **542**, 218 [1939].

³³⁾ Marker, Wille, Plambeck jr., Rohrmann, Krueger u. Ushäfer, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3317 [1939].

Alkohol	Reduktionsmittel	Katalysator	Ausbeute %	Autor
Dihydroöstron	Isopropanol	Al-Isopropylat	75	Marker u. Mitarb. ³⁴⁾
Di-n-propylcarbinol	Isopropanol	Al-Isopropylat	92	Lund ⁴⁾
Fluorenol	Isopropanol	Al-Isopropylat	89	Lund ⁴⁾
Furfuralkohol	Äthanol	Al-Äthylat	88	Meerwein-Schmidt ¹⁾
Geraniol + Nerol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Ponndorf ¹⁰⁾
Hydroxy citronellol	Äthanol	Mg-Cl-Äthylat	78	Meerwein ⁷⁾
Jonol	Isopropanol	Na-Isopropylat	25	Verley ³⁶⁾
Menthol	Amylalkohol	Na-Amylat	—	Ponndorf ¹⁰⁾
Menthol + Isomenthol	Isopropanol	Al-Isopropylat	90	Lund ⁴⁾
Mesohydrobenzoin	Isopropanol	Al-Isopropylat	90	Lund ⁴⁾
Methylcyclohexanol	Isopropanol	Al-Isopropylat	90–95	Lund ⁴⁾
Methylbenzylcarbinol	Isopropanol	Na-Isopropylat	—	Verley ³⁶⁾
Methylisobutylcarbinol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Lund ⁴⁾
Methyl- α -naphthylcarbinol	Isopropanol	Al-Isopropylat	95	Lund ⁴⁾
Methyl- β -naphthylcarbinol	Isopropanol	Al-Isopropylat	90	Lund ⁴⁾
Methyl-m-nitro-phenylcarbinol	Isopropanol	Al-Isopropylat	76	Lund ⁴⁾
Methyl-nonylcarbinol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Verley ³⁶⁾
Methyl-nonylcarbinol	Isopropanol	Na-Isopropylat	92	Verley ³⁶⁾
2-Methyl-2-pentanol-(4)	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Dupont-Mermet ³⁷⁾
Methylphenylcarbinol	Isopropanol	Al-Isopropylat	93	Lund ⁴⁾
Methylphenylcarbinol	sek. Octylalkohol	Na-sek. Octylat	—	Verley ³⁶⁾
d,l- α -Methyl- γ -n-propylallylalkohol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Arcus-Kenyon ³⁸⁾
d-Neoisopulegol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Short-Read ³⁹⁾
p-Nitro-benzhydrol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Lund ⁴⁾
o-Nitro-benzylalkohol	Isopropanol	Al-Isopropylat	92	Lund ⁴⁾
p-Nitro-benzylalkohol	Äthanol	Al-Äthylat	92	Meerwein-Schmidt ¹⁾
p-Nitro-benzylalkohol	Äthanol	Mg-Cl-Äthylat	70	Meerwein ⁷⁾
m-Nitro-zimtalkohol	Äthanol	Mg-Cl-Äthylat	70	Meerwein ⁷⁾
o-Nitro-zimtalkohol	Äthanol	Mg-Cl-Äthylat	—	Meerwein ⁷⁾
p-Nitro-zimtalkohol	Äthanol	Mg-Cl-Äthylat	—	Meerwein ⁷⁾
α - und β -Östradiol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Marker-Rohrmann ³⁴⁾
Östradiolbenzyläther	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Franz. Pat. 842722 ⁴⁰⁾
α -7-Oxy-epichlorosterylacetat	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Windaus-Nagat ⁴¹⁾
Phenylbrommethylcarbinol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Lund ⁴⁾
11-Phenyl-undecapentaen-(2,4,6,8,10)-ol-(1)	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Kuhn-Wallenfels ⁴²⁾
cis- u. trans-Testosteron	sek. Butanol	Al-tert. Butylat	70	Miescher-Fischer ²⁶⁾
1,1,3-Tetrachlor-isopropanol	Äthanol	Mg-Chloräthylat	—	Meerwein ⁷⁾
1,1,3,3-Tetrachlor-isopropanol	Äthanol	Mg-Chloräthylat	—	Meerwein ⁷⁾
2,5,5,9-Tetramethyl-5,6,7,8,9,10-hexahydronaphthylalkohol	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Bally, Heilbron u. Jones ⁴³⁾
Tribromäthylalkohol	Äthanol	Al-Äthylat	69	Meerwein-Schmidt ¹⁾
Tribromäthylalkohol	Isopropanol	Al-Isopropylat	77	Lund ⁴⁾
Trichloräthylalkohol	Äthanol	Al-Äthylat	85	Meerwein-Schmidt ¹⁾
β,β,γ -Trichlor-butylalkohol	Äthanol	Al-Äthylat	92	Meerwein-Schmidt ¹⁾
1,1,1-Trichlor-isopropylalkohol	Äthanol	Al-Äthylat	67	Meerwein-Schmidt ¹⁾
Trichlormethylphenylcarbinol	Äthanol	Al-Isopropylat	68,5	Meerwein-Schmidt ¹⁾
Vitamin A ₂ (?)	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Heilbron, Johnson u. Jones ⁴⁴⁾
Xanthydrol	Isopropanol	Al-Isopropylat	90	Lund ⁴⁾
Zeaxanthin	Isopropanol	Al-Isopropylat	—	Karrer-Salmussen ⁴⁵⁾
Zimtalkohol	Äthanol	Al-Äthylat	85,5	Meerwein-Schmidt ¹⁾
Zimtalkohol	Äthanol	Mg-Chloräthylat	80	Meerwein-Schmidt ¹⁾
Zimtalkohol	Isopropanol	Al-Isopropylat	68	Young u. Mitarb. ¹¹⁾
Zimtalkohol	Benzylalkohol	Al-Benzylat	80	Ponndorf ¹⁰⁾
Zimtalkohol	l-Menthol	Al-Mentholat	74,8	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 Tischtschenkische Esterkondensation ein. Auch Ponndorf¹⁰⁾ führte eine Oxydation von l-Menthol zu Menthon mittels Zimtaldehyd in Gegenwart von Aluminiumisopropylat durch und zeigte, daß der Oxy-

³⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 788 [1927].

³⁶⁾ Ebenda [5] **6**, 1215 [1939].

³⁷⁾ J. chem. Soc. London **1938**, 698.

³⁸⁾ Ebenda **1939**, 1306; vgl. Doeuvre u. Perret, Bull. Soc. chim. France [5] **2**, 298 [1935].

³⁹⁾ Chinoïn, Chem. Ztbl. **1940**, I, 430.

⁴⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. **542**, 204 [1939].

⁴¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1331 [1937].

⁴²⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 537 [1925].

⁴³⁾ J. chem. Soc. London **1938**, 698.

⁴⁴⁾ Ebenda **1939**, 1306; vgl. Doeuvre u. Perret, Bull. Soc. chim. France [5] **2**, 298 [1935].

⁴⁵⁾ Chinoïn, Chem. Ztbl. **1940**, I, 430.

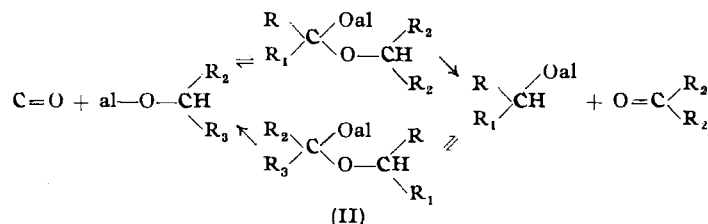
⁴⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. **542**, 204 [1939].

⁴⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1331 [1937].

⁴⁸⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 537 [1925].

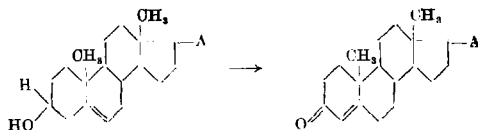
dationsstufenaustausch auch ohne Katalysator, allerdings mit schlechter Ausbeute verlaufen kann (Oxydation von Benzylalkohol mittels Anisaldehyd).

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. Aluminiumphenolat^{4a)} als Katalysatoren in Frage. Durch einen Überschuß an Keto-Verbindung läßt sich nach Oppenauer²⁾ das Gleichgewicht:

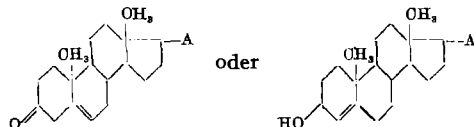


in Richtung der Dehydrierung der Alkoholkomponente verschieben. Eigenartig ist der günstige Einfluß von Benzol oder Toluol als Lösungsmittel: So setzt sich die Aluminiumbindung des Cholesterins mit Aceton allein nicht um; erst auf Zusatz von Benzol beobachtet man eine Reaktion. Oppenauer²⁾ führt diese 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. Eeuw^{4b,c)}).

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 $\text{C}=\text{O}$ -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^{4b)}.

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.

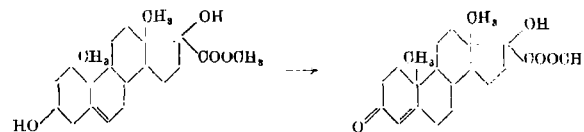
Cholestenon aus Cholesterin²⁾.

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°.

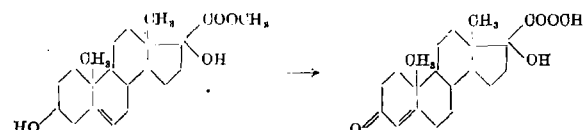
Als weiteres Beispiel sei die Darstellung des 3-Keto-17(α)-oxy- β -ätiolen-(4)-säuremethylesters angeführt^{4a)}.

50 mg 3(β),17(α)-Dioxy-ätiolen-(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.

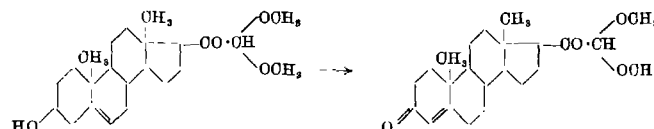


Analog wurde von Reichstein, Meystre und v. Eeuw die Oxydation des 3(β), 17(β)-Dioxy-ätiolen-(5)-säuremethylesters zum 3-Keto-17(β)-oxy-ätiolen-(4)-säuremethylester durchgeführt.



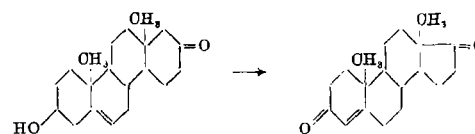
Beim Vorliegen einer säureempfindlichen Gruppe im Molekül muß die Aufarbeitung entsprechend geleitet werden. So wurde nach der in gleicher Weise wie oben durchgeführten Oxydation des Pregnen-(5)-ol-(3)-on-(20)-al-(21)-dimethylacetals zum Pregnen-(4)-dion-(3,20)-al-(21)-dimethylacetal von Reich u. Reichstein⁴⁷⁾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

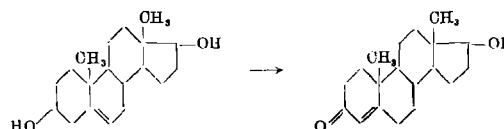


Im folgenden sind einige weitere Beispiele aus dem Schrifttum angeführt.

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 Testosteron⁵⁰⁾ 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



Aluminiumäthylat 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.

⁴⁷⁾ Ebenda 22, 1124 [1939].

⁴⁸⁾ Vgl. die Darstellung von 17-Isomethyltestosteron durch Miescher u. Klarer, ebenda 22, 962 [1939]. Tschinajewa, Uschakov u. Martchevski, Chem. Ztbl. 1940, I, 2954, haben 17-Methyltestosteron durch Oxydation von 17-Methyl-androstendiol-(3,17) mittels Aceton + Al-Isopropylat dargestellt.

⁴⁹⁾ Franz. Pat. 823618; Chem. Ztbl. 1938, I, 355.

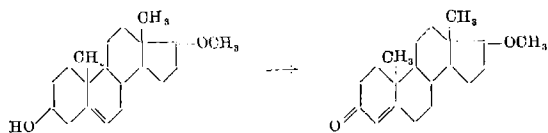
⁴⁴⁾ Kuwada u. Joyama, Chem. Ztbl. 1938, II, 1612.

⁴⁵⁾ Helv. chim. Acta 23, 136 [1940].

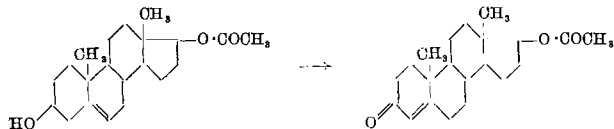
⁴⁶⁾ Windrus u. Roosen-Runge, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 260, 181 [1939].

⁴⁷⁾ Reichstein, Meystre u. v. Eeuw, Helv. chim. Acta 22, 1107 [1939].

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

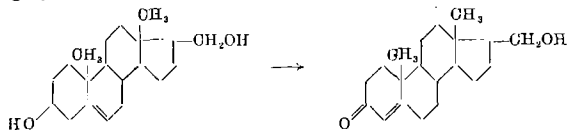


sowie die Darstellung von Testosteronacetat aus 17-Acetyl- $\Delta^{5,6}$ -androstendiol-(13,7)

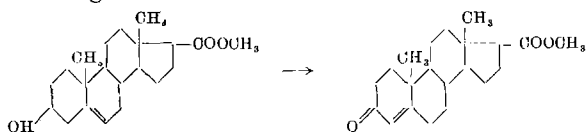


wurde von Oppenauer²⁾ beschrieben.

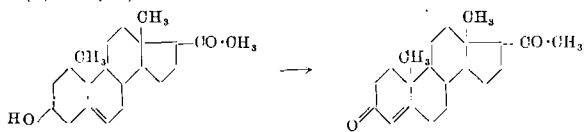
Überraschend leicht geht die Dehydrierung von Δ^5 -17-Oxymethyl-androsten-3-ol zu Δ^4 -17-Oxymethyl-androsten-3-on



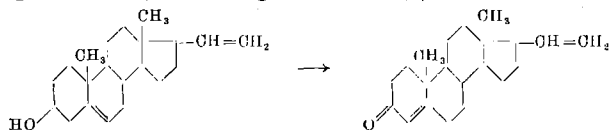
mittels Al-Isopropylat und Cyclohexanon in Toluollösung nach Miescher u. Wettstein⁵⁰⁾. Dieselben Autoren haben in gleicher Weise auch die Oxydation von Δ^5 -3-Oxy-ätiocolensäuremethylester zu Δ^4 -3-Keto-ätiocolensäuremethylester durchgeführt.



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

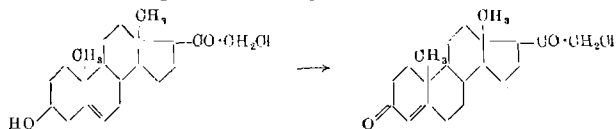


bietet technisch nichts Neues. Das gleiche gilt von der mittels Butylat und Aceton durchgeführten Oxydation von Pregnadienol-(3) zu Pregnadienon-(3)



die Ruzicka, Goldberg u. Hardegger⁵²⁾ beschrieben haben.

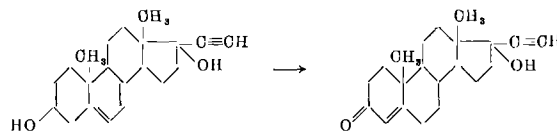
Es war schon bei der Besprechung der Reduktion nach Meerwein-Ponndorf darauf hingewiesen worden, daß halogenierte Substanzen gefahrlos der Oxydoreduktion in Gegenwart von Aluminiumalkoholaten unterworfen werden können. Diese Erfahrung bestätigte sich, wie Reich u. Reichstein⁴⁷⁾ fanden, bei der Oxydation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



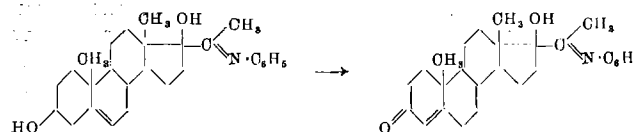
In diesem Zusammenhang sei auch die von Fernholz u. Stavely⁵³⁾ beschriebene Oxydation von Stigmasterin-22,23-dibromid mittels Butylat und Aceton in Benzol zu Stigmastendienon-22,23-dibromid angeführt. Die gleichen Verfasser beschreiben auch die Darstellung von Stigmastadienon aus Stigmasterin durch 2stündiges Kochen mit Al-Isopropylat und Cyclohexanon in Toluol.

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

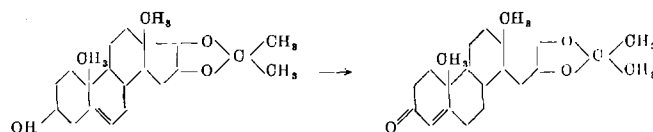
Man löst danach 0,5 g $\Delta^{5,6}$ -17-Äthynyl-androstendiol-(3,17) in 10 g trockenem Aceton, fügt 1 g Al-tert. Butylat und 40 g abs. Toluol hinzu, kocht 21 h am Rückfluß, verdünnt mit 100 g Äther, wäscht mit verd. Mineralsäuren und Wasser, trocknet und destilliert nach dem Verjagen der Lösungsmittel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

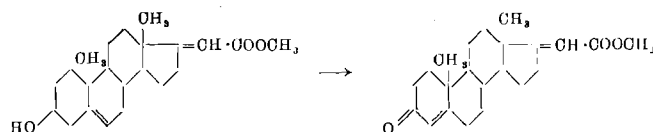


Von Butenandt, Schmidt-Thomé u. Weiß⁵⁶⁾ ist zur Darstellung des 16-Oxy-testosterons die Oxydation der entsprechenden Acetonverbindung mittels Al-Isopropylat und Cyclohexanon durchgeführt worden.

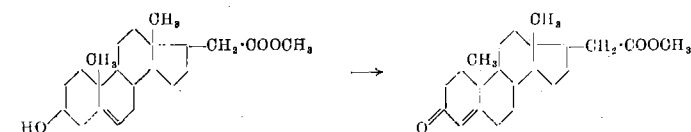


Nach Abspaltung des Acetonrestes wurde das gewünschte Testosteronderivat erhalten.

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



sowie zur Darstellung von Δ^4 -Pregnen-3-on-21-säuremethylester aus Δ^5 -3-Oxy-pregnen-21-säuremethylester



gewählt.

Schließlich seien noch die von Oppenauer²⁾ beschriebene Oxydation von Ergosterin zu Ergostatrienon und die von Windaus u. Kaufmann⁵⁸⁾ durchgeführte Darstellung von Dehydrocholestenon 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

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].

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

⁵⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 417 [1939].

⁵⁶⁾ Franz. Pat. 822551; Chem. Ztbl. **1938**, II, 120.

⁵⁷⁾ Helv. chim. Acta **22**, 1188 [1939].

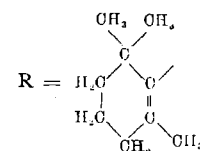
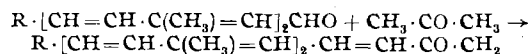
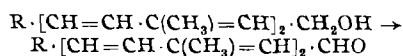
⁵⁸⁾ Helv. chim. Acta **22**, 1178 [1939].

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

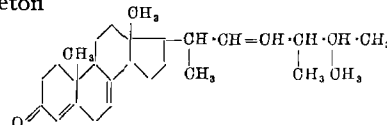
im übrigen auch aus Geraniol. Es wurden entsprechende Kondensationsversuche außerdem mit Zinit-, Furfur- und Benzylalkohol durchgeführt, um an Modellbeispielen die Gelegenheit der Oxydation von Axerophthol (Vitamin A₁) nach Oppenauer auftretenden Reaktionen kennenzulernen.

Dabei zeigte sich, daß bei der Umsetzung von Zimt-alkohol mit Diäthylketon²²⁾ in Gegenwart von Aluminium-butylat in 35%iger Ausbeute α -Cinnamylendiäthylketon gebildet wird. In analoger Weise entstand aus Benzylalkohol das α -Benzylendiäthylketon und aus Furfuralkohol das α -Furfurylendiäthylketon. Mit Diisopropylketon lieferte der Zimtalkohol in Gegenwart von $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ nur 5% Zimt- aldehyd.

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 eingelagerter 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 eingelagerten 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. Hähnlein³⁾, bzw. unterhalb 10 CGS im Schwingviscosimeter nach G. Heidtkamp³⁾ unter einwandfreier Kontrolle der Temperatur durchgeführt. Sämtliche Schmelzen wurden nach dem Versuch

analysiert. Die hygroskopischen Alkalisilicate wurden vor dem Analysieren bei 900° bis zur Gewichtskonstanz ausgeglüht.

Meßergebnisse. Es wurden zunächst die Temperatur-Viscositäts-Beziehungen der Systeme $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ gemessen und aus der Arbeit von Heidtkamp die des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ übernommen. Es erschien die Umrechnung in Ionenprozente wünschenswert. Abb. 1 u. 2 zeigen die Abhängigkeit der Viscosität in Alkalisilicaten 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 $\text{R}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:1$, 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 Ton-erdesilicate vom Typus $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ untersucht. Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit der Viscosität bei 1500° und annähernd gleicher Ionenkonzentration (8–12%) der Aluminosilicate 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 beigelegt.

* Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beihft 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, Woyrschstraße 37. — Bestellschein im Anzulege.

¹⁾ Glastechn. Ber. 10, 541 [1932].

²⁾ Ebenda 14, 99 [1936].

³⁾ Beihft z. Ztschr. des VDICh. Nr. 12, S. 5 [1935].

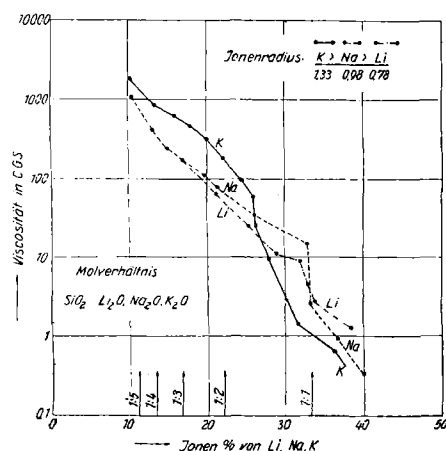


Abb. 1. Abhängigkeit der Viscosität in Alkalisilicatschmelzen von der Ionenkonzentration der Kationen Li, Na und K bei 1300°.

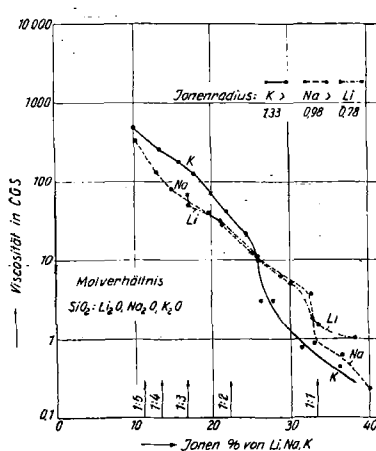


Abb. 2. Abhängigkeit der Viscosität in Alkalisilicatschmelzen von der Ionenkonzentration der Kationen Li, Na, K bei 1450°.

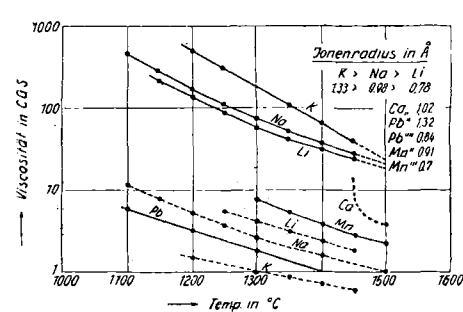


Abb. 3.

Temperaturviscositätsbeziehungen bei gleicher Ionenkonzentration R (etwa 20–22% R-Ionen) für den Silicattypus $0,5 \text{ R}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ bzw. $\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$.

--- $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$