

Abb. 7. Zeichnung der Sonderausführung des Vibrators zur Schwingungsbehandlung größerer Flüssigkeitsmengen.

beträgt bei der größeren Ausführung des Vibrators etwa 100 cm^3 . Bei der vergrößerten Ausführung gelingt, wie die Skizze oben rechts in Abb. 7 erkennen läßt, auch ein Zufluß und Abfluß über den Schwingungsknoten ohne kritische Dämpfung des kräftigen mechanischen Schwingungssystems, so daß an Stelle des Chargenbetriebes ein durchlaufender Betrieb möglich wird. In dieser Form dürfte das besprochene Vibratorprinzip nicht nur für die kolloidchemische Forschung, sondern z. B. auch auf pharmakologischem, farbenchemischem, photochemischem und nahrungsmittelchemischem Gebiete Interesse verdienen. Das Vibratorprinzip dürfte die Lösung von vielen Aufgaben gestatten, an die bisher nur mit dem relativ großen Aufwande der Ultraschallapparaturen herangegangen werden konnten.

Herrn Dr. D. Beischer (Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie) hat der Verfasser für einige wertvolle Hinweise zu danken.

Eingeg. 13. Februar 1941. [A. 11.]

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

11. Oxydationen mit Selendioxyd*)

Von Dr. phil. habil. GERHARD STEIN, Heidelberg

Ammoniaklaboratorium der I. G. Farbenindustrie, Werk Oppau

Die hochentwickelte Methodik der organischen Chemie bringt es mit sich, daß präparative Fortschritte vor allem dann Bedeutung erlangen, wenn es sich um spezifische Reaktionen handelt, deren Anwendungsbereich und Endergebnis sich empirisch möglichst sicher voraussagen läßt.

Die Gruppe der Oxydationsmittel weist i. allg. keine besondere Selektivität ihrer Vertreter auf. Vor allem sind die anorganischen Vertreter, wie Chromsäure, Salpetersäure und Permanganat, durch einen relativ breiten Bereich ihrer Anwendbarkeit sowie ihrer Reaktionsprodukte gekennzeichnet. Ihre erfolgreiche Handhabung ist heute noch, wie früher, abhängig von experimenteller Kunst und Fingerspitzengefühl. Es ist daher selbstverständlich, daß der Wunsch der Chemiker nach eindeutig wirkenden Oxydationsmitteln, deren Anwendbarkeit aus Strukturformeln mit einem möglichst hohen Grad von Wahrscheinlichkeit ablesbar ist, das Interesse an solchen Methoden in den Vordergrund treten läßt. Ein Oxydationsmittel, dessen Bedeutung gerade in der oben angedeuteten Richtung liegt, ist das Selendioxyd.

Es ist schon seit langem bekannt, daß Selendioxyd bzw. die selenige Säure mit organischen Substanzen unter Selenabscheidung reagieren kann. Die erste praktische Anwendung fand das Selendioxyd bei der Oxydation von 2-Methyl-benzanthron zu Benzanthron-2-aldehyd nach einem Patent der I. G. Farbenindustrie A.-G.¹⁾ aus dem Jahre 1930. 1932 veröffentlichten Riley, Morley u. Friend²⁾ allgemein gehaltene Versuche über die Oxydation von Carbonylverbindungen mit seleniger Säure. Sie zeigten, daß man in einfachster Weise Aldehyde und Ketone, die eine α -ständige Methyl- oder Methylengruppe enthalten, zu 1,2-Di-aldehyden, -Keto-aldehyden oder -Di-ketonen oxydieren kann. Da Oxydationsreaktionen dieser Art sonst nur auf umständlichen Wegen, etwa über die Iso-nitroso-Verbindungen, durchgeführt werden konnten, war damit bereits ein erheblicher Fortschritt erzielt. Kurze Zeit darauf zeigten Schwenk u. Borgwardt³⁾, daß das neue Oxydationsmittel auch cyclische Olefine mit α -ständiger Methylengruppe zu oxydieren vermag. Truchet⁴⁾ gelang es, aliphatische Acetylen-kohlenwasserstoffe in α -Stellung zu Alkoholen zu oxydieren,

und schließlich fanden Alder u. Stein⁵⁾, daß die oft beobachtete, vom Lösungsmittel abhängige Uneinheitlichkeit des Oxydationsverlaufes durch „acylierende Oxydation“, bei der stets Ester entstehen, beseitigt werden kann. Diese Möglichkeit, auf einfachstem Wege aus Olefinen α, β -ungesättigte Alkohole, Aldehyde oder Ketone darzustellen, ist eine unerwartete Bereicherung der präparativen Oxydationstechnik, die auf manchen Gebieten bereits schöne Erfolge gezeigt hat.

In der Folgezeit sind noch einige weitere Oxydationsmöglichkeiten mit seleniger Säure gefunden worden, wie die Oxydation von Disulfiden zu Sulfoxiden bzw. Sulfonen⁶⁾ oder die Oxydation von Phenylhydrazinen zu Diazoniumsalzen⁷⁾, jedoch sind diese Umsetzungen von geringerer Bedeutung, weil sie auch mit anderen Oxydationsmitteln erzielt werden können.

Eine Übersicht über die bisher in der Literatur beschriebenen Oxydationen mit Selendioxyd zeigt allgemein das folgende Bild: Das Oxydationsmittel vermag in der Gasphase wie in Lösung zu oxydieren. Vorerst scheint aber der Anwendung auf gasförmige Stoffe keine Bedeutung zuzukommen, vor allem, weil das während der Reaktion abgeschiedene Selen das noch vorhandene Selendioxyd bedeckt und so den Umsatz zum Stillstand bringt. In flüssiger Phase kann das Oxyd entweder ohne Lösungsmittel unmittelbar in der zu oxydierenden Substanz zur Einwirkung gebracht werden, wobei man vorteilhaft mit einem Überschuß an Substanz arbeitet, oder aber mit einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel, dessen Auswahl dann häufig die Art und die Einheitlichkeit der Reaktionsprodukte beeinflußt. Als Lösungsmittel sind verwendet worden: Alkohole, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Benzol, Cyclohexan, Nitrobenzol, Acetonitril u. a. m. Bei der Anwendung von Alkoholen hat man fast immer damit zu rechnen, daß diese z. T. oder auch ganz mit in Reaktion treten und die Bildung von Äthern veranlassen, die häufig unerwünscht sind. Eisessig als Lösungsmittel führt gelegentlich zu Gemischen von Oxydationsprodukten, da er z. T. acetylierend in die Reaktion eingreift. Sehr sicher sind die Ergebnisse, wenn Essigsäureanhydrid verwendet wird, also unter den Bedingungen der „acylierenden Oxydation“⁵⁾, die ausschließlich den Ester des zu erwartenden Oxydationsproduktes liefert.

*) Beitrag 10 dieser Reihe: Eistert, „Synthesen mit Diazomethan“, s. diese Ztschr. **54**, 99, 124 [1941].

¹⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., Brit. Pat. 347 743 [1930]; Franz. Pat. 729 191 [1932].

²⁾ Riley, Morley u. Friend, J. chem. Soc. [London] **1932**, 1875.

³⁾ Schwenk u. Borgwardt, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1601 [1932].

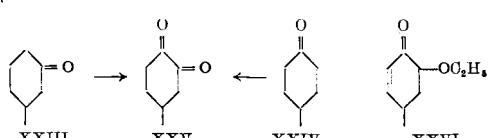
⁴⁾ Truchet, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **196**, 706 [1933].

⁵⁾ Alder u. Stein, Liebigs Ann. Chem. **504**, 205 [1933].

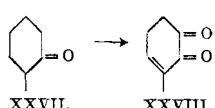
⁶⁾ Melnikov, Fortschr. Chem. [russ.] **5**, 443 [1936]; Chem. Ztrbl. **1936** II, 2330.

⁷⁾ Postowsky, Ungowkin u. Mandryk, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1913 [1936].

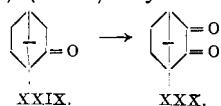
1-Methyl-cyclohexanon-(3) (XXIII) und 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (XXIV) werden beide zu dem gleichen Diketon, dem 1-Methyl-cyclohexandion-(3,4)¹⁰⁾ (XXV) oxydiert.



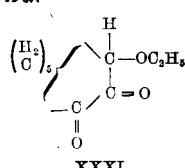
Daneben entsteht unter Beteiligung des als Lösungsmittel angewandten Alkohols ein ungesättigter Äther (XXVI), der offenbar aus einem Produkt der weiteren Oxydation durch Wasserabspaltung gebildet wird. Eine ähnliche Anomalie weist auch das 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (XXVII) auf, das von Selendioxyd zu 1-Methyl-cyclohexen-dion-(2,3)¹⁰⁾ (XXVIII) oxydiert wird. Auch hier wieder neben der direkten Oxydation noch im Endeffekt eine Dehydrierung, deren Zustandekommen man sich so erklären kann, daß auch das neben der ursprünglichen Ketogruppe des Ausgangsstoffes in α -Stellung stehende tertiäre Wasserstoffatom zu einem tertiären Alkohol oxydiert worden ist, der unter den Bedingungen der Reaktion Wasser abspaltet.



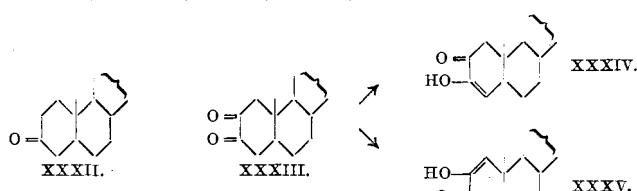
Bicyclische Ringketone werden in normaler Weise angegriffen, wie das Beispiel des Camphers (XXIX) zeigt, der zu Campher-chinon¹¹⁾ (XXX) oxydiert wird.



Geht man in der Reihe der alicyclischen Ringketone höher, so zeigt sich, daß mit steigender Ringgliederzahl die Oxydationsgeschwindigkeit fällt. Cycloheptanon wird noch glatt zu Cycloheptandion¹⁰⁾ oxydiert. Cyclooctanon dagegen wird nur noch sehr langsam angegriffen. Das Oxydationsprodukt ist charakteristischerweise nicht das Cyclo-octan-dion, sondern — wieder unter Mitwirkung des Lösungsmittels — das 8-Äthoxy-cyclo-octan-dion-(1,2)¹⁰⁾ (XXXI), also wieder ein Produkt des weiteren Angriffs, dessen Entstehung durch den langsam angriffen Oxydationsmittel auf das Ausgangsmaterial begünstigt wird.

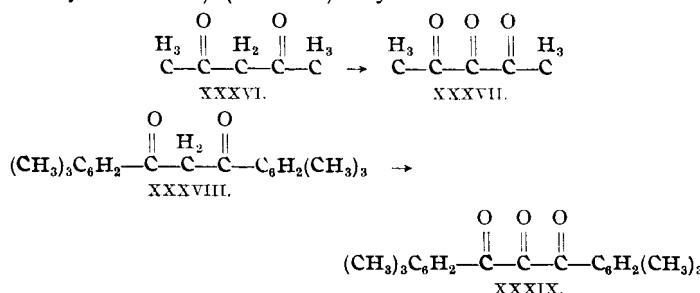


Schließlich bleibt die Übersichtlichkeit des Oxydationsverlaufes auch bei hochkondensierten Ringsystemen vom Typus der Sterine erhalten. Cholestanon-(3) (XXXII) geht unter der Einwirkung von Selendioxyd in Cholestan-2,3-dion¹²⁾ (XXXIII) bzw. die beiden zugehörigen „Diosphenolformen“ (XXXIV) und (XXXV) über.



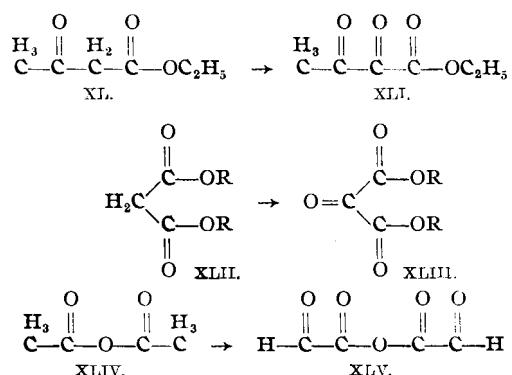
Im allg. bleibt die Oxydation eines Ketons oder Aldehyds bei dem Angriff auf eine benachbarte Methylengruppe stehen oder — genauer — es wird nur das Produkt der Einwirkung auf eine Methylengruppe isoliert. Grundsätzlich sollte es aber möglich sein, durch weitere Oxydation von 1,2-Diketonen, soweit sie noch reaktionsfähige Methylengruppen enthalten, zu Polyketonen mit benachbarten Carbonylgruppen zu kommen. Daß das i. allg. nicht beobachtet wird, dürfte an der größeren Empfindlichkeit der Polyketone liegen, die schneller und

weitergehend angegriffen werden als das Diketon, aus dem sie entstehen. Wählt man jedoch das Ausgangsmaterial so, daß sich eine besonders leichte Oxydierbarkeit des Diketons voraussehen läßt, so kann man in der Tat zu 1,2,3-Triketonen gelangen: In den 1,3-Diketonen ist die Methylengruppe zwischen zwei Carbonylgruppen eingeschlossen und daher als ganz besonders leicht oxydierbar anzusehen. Tatsächlich gelingt es, beim Acetylaceton (XXXVI) mit seleniger Säure glatt zum 1,2,3-Triketo-pentan¹³⁾ (XXXVII) zu kommen. Analog wird das Di-(β -isoduryloyl)-methan (XXXVIII) zum Di-mesityl-triketon¹⁴⁾ (XXXIX) oxydiert.



Ähnlich leicht oxydierbar wie in den 1,3-Diketonen ist die Methylengruppe auch, wenn sie zwischen einer Keton- und einer Ester-carbonylgruppe steht, wie im Acetessigester (XL), der zu α , β -Diketo-buttersäureester¹⁵⁾ (XLI) oxydiert wird, und schließlich tritt auch die Sonderstellung der Methylengruppe in der Malonsäure gegenüber dem Selendioxyd in Erscheinung: Malon-ester (XLII) wird glatt zu Mesoxal-ester (XLIII) oxydiert. Mehr als drei nebeneinanderstehende Carbonylgruppen sind bisher durch direkte Oxydation mit seleniger Säure nicht erhalten worden.

Es sei noch erwähnt, daß das oben als sehr geeignetes „acylierendes“ Lösungsmittel empfohlene Essigsäure-anhydrid (XLIV) bei energischer Behandlung ebenfalls angegriffen und in Glyoxylsäureanhydrid¹⁶⁾ (XLV) übergeführt wird.



B. Oxydationen von Olefinen mit α -ständiger Methylengruppe.

Während ein Teil der oben angeführten Oxydationsreaktionen auf anderen — wenn auch umständlicheren Wegen — durchgeführt werden kann, stellt die nunmehr zu besprechende Oxydation von Methylengruppen mit benachbarter Oleinbindung ein bislang fast unbestrittenes Reservat des Selendioxyds dar, da andere Oxydationsmittel nur in wenigen und speziell gelagerten Fällen zum gleichen Ziel geführt haben. Gleichwohl darf nicht übersehen werden, daß die Oxydation α , β -ungesättigter Methylengruppen nicht mit der gleichen Sicherheit anspricht wie bei den entsprechenden Carbonylverbindungen. Die bisher vorliegenden Untersuchungen lassen noch kein klares Bild von den Voraussetzungen für eine glatte Oxydation erkennen, auch sind die bisher untersuchten Beispiele nicht so zahlreich wie bei den Carbonylverbindungen.

Die Oxydation aliphatischer Olefine mit α -ständiger Methylengruppe ist bisher nur in wenigen Fällen untersucht worden. Die niederen Olefine scheinen nicht an der Methyl- bzw. Methylengruppe angegriffen zu werden, sondern an der Doppelbindung selbst und werden daher weiter unten in einem

¹⁰⁾ Godchot u. Cauquil, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **202**, 326 [1936].

¹¹⁾ Evans, Ridgion u. Simonsen, J. chem. Soc. [London] **1934**, 137.

¹²⁾ Stiller u. Rosenheim, ebenda **1938**, 858.

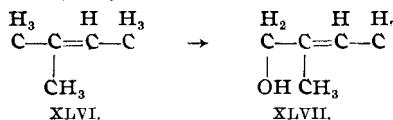
¹³⁾ Piutti, Gazz. chim. ital. **66**, 276 [1936].

¹⁴⁾ Fison, Matuszewski, Gray, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2099 [1934].

¹⁵⁾ Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1668 [1933].

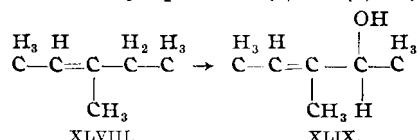
besonderen Abschnitt behandelt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß der andersartige Verlauf von ihren physikalischen Eigenchaften (niedriger Siedepunkt) und den dadurch bedingten geänderten Reaktionsbedingungen beeinflußt wird.

Bei Olefinen mit 5 C-Atomen jedoch tritt die Oxydation der α -ständigen Methyl(en)gruppe in Erscheinung. So wird 2-Methyl-but-en-(2) (XLVI) zu 2-Methyl-but-en-(2)-ol-(1)¹⁶ (XLVII) oxydiert.

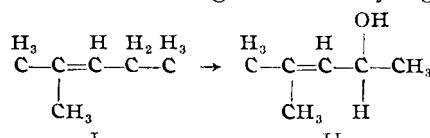


Die Oxydation verläuft gemäß der auch sonst beim Selendioxyd beobachteten Regel, daß bei Anwesenheit von zwei Methyl- oder Methylengruppen in α -Stellung zu einer substituierten Doppelbindung vorzugsweise die mit dem Substituenten am gleichen Kohlenstoffatom sitzende Methyl- bzw. Methylengruppe oxydiert wird. (S. a. die Oxydation von Methyl-cyclopenten, Methyl- und Äthyl-cyclohexen, Menthen, Cholesterin.)

Am Beispiel der isomeren Methyl-pentene zeigt sich, daß — wie bei den Carbonylverbindungen — die Methylengruppe meist schneller angegriffen wird als die Methylgruppe, denn 3-Methyl-penten-(2) (XLVIII) geht bei der Behandlung mit Selendioxyd in 3-Methyl-penten-(2)-ol-(4)¹⁷ (XLIX) über,

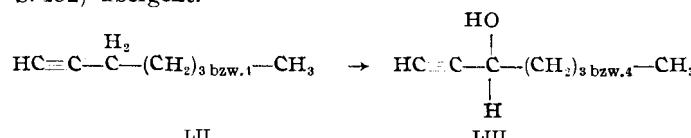


während 2-Methyl-penten-(2) (L) zu 2-Methyl-penten-(2)-ol-(4)¹⁷ (LI) oxydiert wird. In beiden Fällen also — unabhängig von der Stellung der substituierenden Methylgruppe — ausschließlicher Angriff der Methylengruppe.

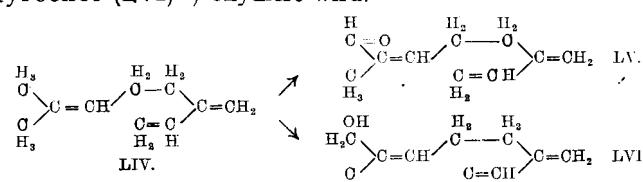


Die Oxydation nicht substituierter aliphatischer Olefine ist ebenfalls möglich. Sie wurde untersucht am Beispiel der Nonene-(3) bzw. (4)¹⁸. Die Oxydation erfolgt glatt, jedoch ließen sich in keinem der beiden Fälle einheitliche Oxydationsprodukte isolieren, da in den unsymmetrischen Olefinen die beiden der Doppelbindung benachbarten Methylengruppen zur Bildung von isomeren Alkoholen Anlaß geben, die sich ihrer großen Ähnlichkeit wegen nicht voneinander trennen ließen.

In der aliphatischen Reihe ist auch die Oxydation von Acetylenkohlenwasserstoffen untersucht worden. Am Beispiel des Heptin-(1) und Octin-(1) (LII) ließ sich zeigen, daß die Methylengruppe in ganz analoger Weise unter Erhaltung der dreifachen Bindung angegriffen wird und in das Heptin-(1)-ol-(3) bzw. Octin-(1)-ol-(4)¹⁹ (Vorschrift s. S. 152) übergeht.



Daß aber auch bei aliphatischen Olefinen nicht, wie es scheinen könnte, lediglich Alkohole als Oxydationsprodukte auftreten, ist am Beispiel des Myrcens (LIV) gezeigt worden, das von Selendioxyd zu einem Gemisch von Myrcenal (LV) und Myrcenol (LVI)¹⁹ oxydiert wird.



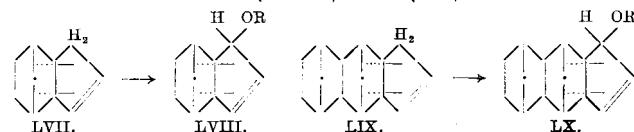
¹⁶ Guillemonat, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **200**, 1416 [1935].

¹⁷ Guillemonat, ebenda **201**, 904 [1935].

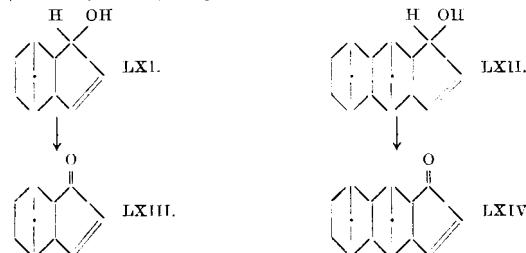
¹⁸ Guillemonat, ebenda **205**, 67 [1937].

¹⁹ Deluby u. Dupin, Bull. Soc. chim. France [5] **5**, 931 [1938].

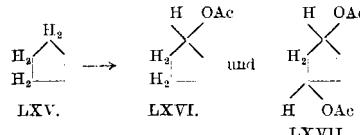
Eingehender als die Oxydation der aliphatischen Olefine ist die der alicyclischen Olefine untersucht worden, bei denen die Methode ihre schönsten Erfolge aufzuweisen hat. So gewann die Anwendung des neuen Oxydationsmittels bei den Untersuchungen von Alder u. Stein²⁰ über den strukturellen und sterischen Verlauf der Cyclopentadienpolymerisation entscheidende Bedeutung für die Weiterentwicklung eines ganzen Arbeitsgebietes. Sie oxydierten die stereoisomeren Dihydro-di- und tricyclopentadiene (LVII) bzw. (LIX), also Derivate des Cyclopentens, und erzielten in allen vier Fällen glatten Angriff des Oxydationsmittels an der α -ständigen Methylengruppe. Gleichzeitig ergab sich die Abhängigkeit des Oxydationsverlaufes vom Lösungsmittel, denn bei Anwendung von Alkoholen als Lösungsmittel wurden statt der erwarteten Ketone stets die Äther (LVIII) und (LX) erhalten.



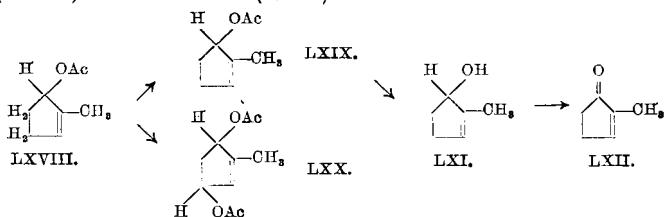
Da zur Weiterverarbeitung geeignete Oxydationsprodukte nicht zu erhalten waren, wurde die „acylierende Oxydation“ angewandt. Bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel greift Selendioxyd die polymeren Dihydro-cyclopentadiene bereits bei Zimmertemperatur stürmisch an und führt ausschließlich zum Acetat der α,β -ungesättigten Alkohole (LXI) und (LXII) (Vorschrift s. S. 152). Die Acetate lassen sich leicht verseifen und die ungesättigten Alkohole mit Chromsäure zu den entsprechenden α,β -ungesättigten Ketonen (LXIII) und (LXIV) oxydieren.



Cyclopenten (LXV) selbst konnte ebenfalls im gleichen Sinne oxydiert werden. Dane u. Mitarb.²⁰ erhielten bei der acylierenden Oxydation das Monoacetyl-cyclopenten (LXVI) und das Diacetyl-cyclopenten (LXVII), bei dem auch die zweite der Doppelbindung benachbarte Methylengruppe angegriffen ist.



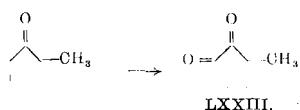
Während beim Cyclopenten selbst die Ausbeuten nicht sehr gut sind, verläuft die Oxydation des Methyl-cyclopentens (LXVIII), die von den gleichen Autoren untersucht wurde, wesentlich glatter. Auch hier entstehen wieder Mono- (LXIX) und Diacetat (LXX) nebeneinander.



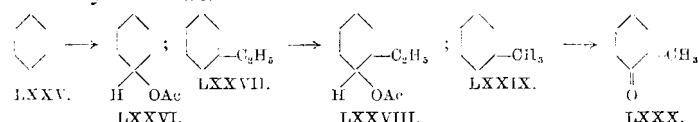
Das eigentliche Ziel der Arbeit, das Methyl-cyclopentenon (LXXII) wurde durch nachträgliche Oxydation des durch Verseifen aus dem Acetat erhaltenen Methylcyclopentenols (LXXI) mit Chromsäure erreicht. Das Methylcyclopentenon ließ sich mit Selendioxyd noch weiter zu einem Methyl-cyclopentendion (LXXIII) oxydieren. Diese Reaktion ist deshalb interessant, weil in dem Methylcyclopentenon zwei Methylengruppen vorhanden sind, von denen eine einer Carbonylgruppe, die andere einer Doppelbindung benachbart ist, so daß der

²⁰ Dane, Schmitt u. Rautenstrauch, Liebigs Ann. Chem. **532**, 29 [1937].

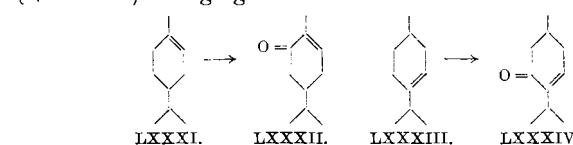
Verlauf der weiteren Oxydation Aufschluß darüber geben muß, welche der beiden aktivierenden Gruppen den größeren Einfluß ausübt. Aus der Fähigkeit des erhaltenen Cyclopentendions, mit o-Phenyldiamin unter Chinoxalinbildung zu reagieren, geht hervor, daß die beiden durch Oxydation entstandenen Ketogruppen einander benachbart sind. Von den beiden Methylengruppen des Methylcyclopentenons (LXXII) ist also diejenige angegriffen worden, die der Carbonyl-Gruppe benachbart ist.



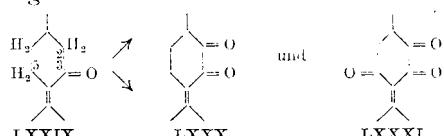
Besonders zahlreich sind naturgemäß die Untersuchungen in der Reihe der sechsgliedrigen Ringolefine, die in weitem Umfang der Oxydation mit Selendioxyd zugänglich sind. Cyclohexen (LXXV) selbst wurde von *Guillemonat*¹⁸⁾ acetylierend zu Cyclohexenyl-acetat (LXXVI) und analog 1-Äthyl-cyclohexen (LXXVII) zum 1-Äthyl-cyclohexenyl-acetat¹⁹⁾ (LXXVIII) oxydiert. Nach *Urin*²¹⁾ entsteht aus Δ -1-Methyl-cyclohexen (LXXIX) in Eisessig ein Gemisch von Methylcyclohexenon (LXXX) und Cyclohexenyl-acetat.



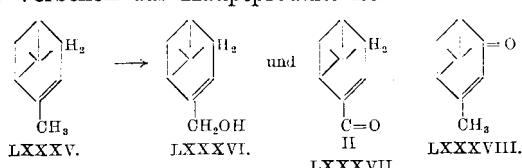
Borgwardt u. *Schwenk*²²⁾ ließen Selendioxyd auf Menthen-(1) (LXXXI) einwirken und erhielten Carvotanaceton (LXXXII), während Menthen-(3) (LXXXIII) in Menthen-(3)-on-(5)²²⁾ (LXXXIV) überging.



Aufschlußreich ist wieder das Verhalten des Pulegons (LXXIX), das drei Methylengruppen besitzt, von denen eine einer Carbonylgruppe, eine andere einer Doppelbindung benachbart ist. Die Oxydationsprodukte sind das 2,3-Dion (LXXX) und das 2,3,5-Trion²³⁾ (LXXXI). Das Trion entsteht aus dem 2,3-Dion als Zwischenprodukt, und sein Auftreten zeigt wieder, daß die Aktivierung der Methylengruppe durch die Carbonylgruppe wirksamer ist, als die durch die Doppelbindung.



Mehrfach untersucht wurde die Oxydation des Pinens (LXXXV), die in den Händen verschiedener Autoren zu abweichenden Ergebnissen führte. Die Angabe von *Schwenk* u. *Borgwardt*²⁴⁾, daß das Oxydationsprodukt des Pinens das Verbenon (LXXXVIII) sei, dessen Entstehung man auch nach allen bisherigen Erfahrungen erwarten konnte, erwies sich aber als unzutreffend, denn *Dupont*²⁵⁾ u. Mitarb. konnten zeigen, daß im wesentlichen ein Gemisch von Myrtenol (LXXXVI) und Myrtenal (LXXXVII) erhalten wird. Bemerkenswerterweise wird also nicht die ringständige Methylengruppe des Pinens, sondern die Methylgruppe angegriffen. Dieser Oxydationsverlauf mit Selendioxyd steht damit im Gegensatz zu der lange bekannten Autoxydation des Pinens²⁴⁾, bei der Verbenon das Hauptprodukt ist.



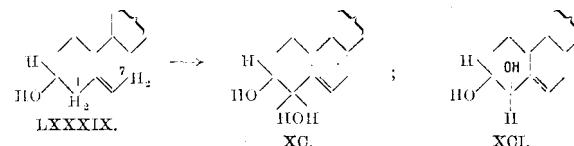
²¹⁾ *Urin*, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **199**, 363 [1934].

²²⁾ *Borgwardt* u. *Schwenk*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1185 [1934].

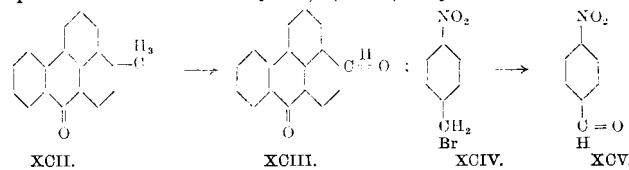
²³⁾ *Dupont*, *Allard* u. *Dulou*, Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 599 [1933]; *Dupont*, *Zacharewicz* u. *Dolou*, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **198**, 1699 [1934].

²⁴⁾ *Blumann* u. *Zeitschel*, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 1178 [1913].

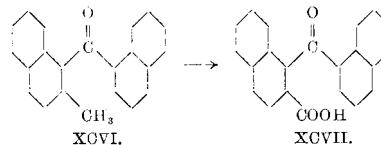
Ein Beispiel des Cholesterins ist gezeigt worden, daß das spezifische Oxydationsvermögen des Selendioxyds auch bei komplizierten Naturstoffen ausgenutzt werden kann. Cholesterin (LXXXIX) wird in Alkohol nicht, wohl aber in Eisessig, Acetonitril, Nitrobenzol u. dgl. zum *cis*- Δ 5,6-Cholesten-3,4-diol (XC)²⁵⁾ oxydiert. Interessant ist dabei die offenbar ausschließliche Bevorzugung der Methylengruppe an C₄, während die an C₇ nicht angegriffen wird. Auffallend ist ferner die Beobachtung, daß bei der Oxydation von Cholesterin-acetat bzw. -benzoat nicht das *cis*-, sondern das entsprechende *trans*-Glykol (XCI) entstehen soll.



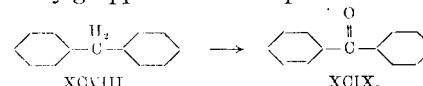
Schließlich erstreckt sich das Oxydationsvermögen des Selendioxyds auch auf solche Methyl- bzw. Methylengruppen, die anstatt durch eine Doppelbindung durch einen oder mehrere aromatische Ringe aktiviert sind. Hierher gehört z. B. die Oxydation des 2-Methyl-benzanthrons (XCII) mit SeO₂ zum Benzanthron-2-aldehyd¹ (XCIII), die erste überhaupt bekanntgewordene Oxydationsreaktion der selenigen Säure. Ferner liefert Benzylchlorid — wenn auch schwierig — Benzaldehyd, und p-Nitro-benzylbromid (XCIV) wird zu p-Nitro-benzaldehyd²⁶⁾ (XCV) oxydiert.



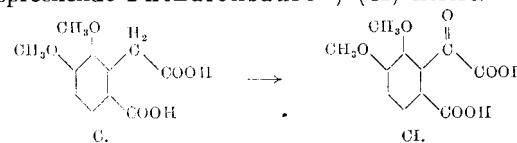
Beim 2-Methyl-1,2-dinaphthyl-keton²⁷⁾ (XCVI) geht die Oxydation der Methylgruppe sogar bis zur Säure weiter (XCVII).



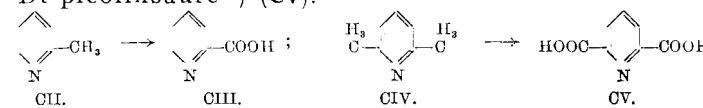
Diphenylmethan (XCVIII) geht mit Selendioxyd in Benzophenon (XCIX), Anthracen in Anthrachinon^{28, 36)} über. Fluorene und Phenanthrene²⁸⁾ werden jedoch kaum angegriffen. Im allg. sind bei der Oxydation von aromatisch gebundenen Methylgruppen hohe Temperaturen erforderlich.



In den Homo-phthalsäuren ist die Methylengruppe durch Benzolring und Carboxylgruppe gleichzeitig aktiviert. Daher ist die Oxydation von Homophthalsäuren zu Phthalonsäuren mit seleniger Säure gut durchzuführen, wie am Beispiel der 5,6-Dimethoxyhomophthalsäure (C) gezeigt wurde, die die entsprechende Phthalonsäure²⁹⁾ (CI) liefert.



Die Oxydierbarkeit heterocyclischer Aromaten erstreckt sich ebenfalls auf Methyl- wie Methylengruppen. Dabei tritt gelegentlich der sonst wenig beobachtete Fall einer bis zur Säure durchgehenden Oxydation auf. So entsteht aus α -Picolin (CII) die Picolinsäure³⁰⁾ (CIII) und aus Lutidin (CIV) die Di-picolinsäure³⁰⁾ (CV).



²⁵⁾ *Rosenheim* u. *Starling*, J. chem. Soc. [London] **1937**, 377 *Butenandt* u. *Hausmann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1154, [1937].

²⁶⁾ *Fisher*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2056 [1934].

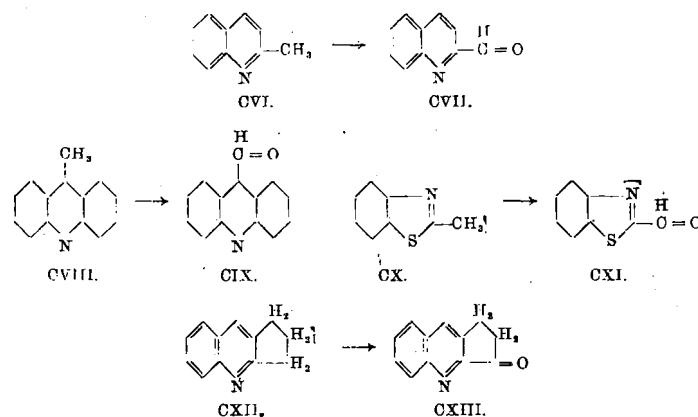
²⁷⁾ *Cook*, J. chem. Soc. London **1932**, 1478.

²⁸⁾ *Postowsky* u. *Lugovkin*, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 852 [1935].

²⁹⁾ *Chakravarti* u. *Swaminathan*, Current Sci. **2**, 472 [1934]; Chem. Ztbl. **1934** II, 1205.

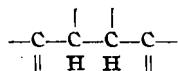
³⁰⁾ *Henze*, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 750 [1934].

Dagegen verläuft die Oxydation von α -Chinaldin (CVI) in alkoholischer oder Toluol-Lösung normal zum Chinolin-aldehyd³¹⁾ (CVII). Der gleiche Oxydationsverlauf wird auch beim 9-Methyl-acridin³²⁾ (CVIII) beobachtet, sowie beim 2-Methyl-benzthiazol³³⁾ (CX), die beide in die entsprechenden Aldehyde (CIX) bzw. (CXI) übergehen. Schließlich sei noch das Benzo-aza-hydrinden (CXII) erwähnt, das zu Benzo-aza-hydrindon³⁴⁾ (CXIII) oxydiert wird.

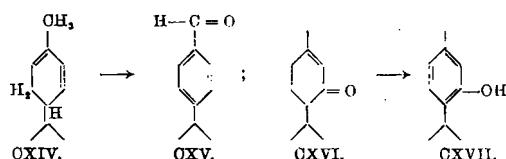


Dehydrierungen.

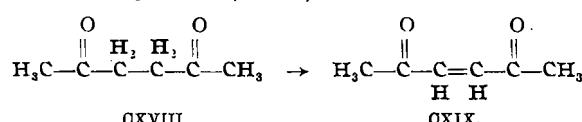
Einen ganz anderen Verlauf als bisher beschrieben, kann die Einwirkung des Selendioxyds bei Verbindungen nehmen, bei denen zwei benachbarte C-Atome, die noch Wasserstoff tragen, zwischen zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen eingeschlossen sind, wobei die Doppelbindung an weitere Kohlenstoffatome oder auch an Sauerstoff gebunden sein kann.



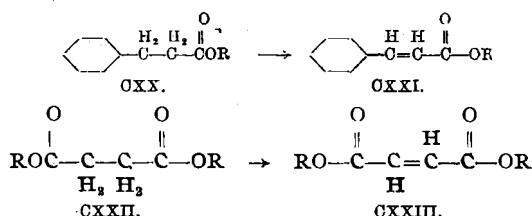
Bei solchen Verbindungen tritt im Oxydationsprodukt nicht Sauerstoff auf, sondern sie werden dehydriert. Zu diesem Typus gehören z. B. die hexacyclischen 1,3-Diene: Läßt man Selendioxyd auf Phellandren (CXIV) einwirken, so wird dieses im Ring dehydriert, an der Methylgruppe oxydiert und geht in Cuminaldehyd³²⁾ (CXV) über. Auch das Piperiton (CXVI) wird ohne Erhöhung seines Sauerstoffgehaltes in Thymol³²⁾ (CXVII) verwandelt.



Zu dem gleichen Typus gehören aber auch die 1,4-Diketone oder Verbindungen mit analoger Stellung von Carbonylgruppen. Dementsprechend entsteht aus Acetonylacetone (CXVIII) Diacetyl-äthylen³⁵⁾ (CXIX).

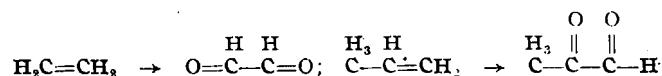


Nach demselben Schema wird Phenylpropionsäure-ester (CXX) zu Zimtsäure-ester dehydriert³⁶⁾ (CXXI) und schließlich läßt sich der biologisch so wichtige Übergang von Bernsteinsäure (CXXII) in Fumarsäure³⁷⁾ (CXXIII) mit Selendioxyd an den Estern in vitro durchführen.

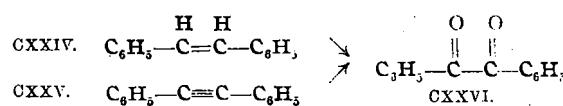


Direkte Oxydation von Doppelbindungen.

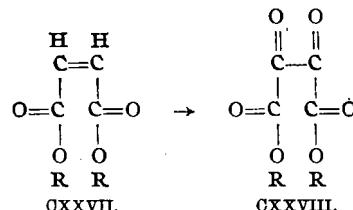
Es bleibt noch übrig, eine Anzahl von Oxydationsreaktionen mit seleniger Säure zu erwähnen, bei denen Olefine unter Anlagerung von Sauerstoff an die Doppelbindung angegriffen werden. Das einfachste Beispiel ist von Riley beim Äthylen untersucht worden: Leitet man Äthylen in der Gasphase bei 230° über Selendioxyd, so erhält man Glyoxal³⁷⁾. Analog geht Propylen in Methylglyoxal³⁷⁾ über. Der an sich zu erwartende Angriff auf die neben der Doppelbindung stehende Methylgruppe ist bisher nicht beobachtet worden.



Die gleichen Oxydationsprodukte wie aus den Olefinen werden auch aus den Acetylenverbindungen, soweit sie keine aktivierte Methylengruppe besitzen, erhalten: Acetylen liefert ebenfalls Glyoxal³⁷⁾. Dementsprechend entsteht auch bei der Oxydation des Stilbens (CXXIV) und des Tolans (CXXV) das gleiche Oxydationsprodukt, das Benzil^{38, 39)} (CXXVI).



Endlich sei noch auf das Beispiel des Maleinsäureesters (CXXVII) hingewiesen, der zum Diketobernsteinsäureester³⁸⁾ (CXXVIII) oxydiert wird und damit in charakteristischem Gegensatz zu dem oben bereits erwähnten Fumarsäure-ester steht, der seinerseits das stabile Endprodukt bei der Dehydrierung des Bernsteinsäure-esters mit dem gleichen Oxydationsmittel ist.



Die ausgesprochen spezifische Oxydationswirkung des Selendioxyds läßt die Vermutung aufkommen, daß den übersichtlichen Oxydationsergebnissen auch ein ganz bestimmter Reaktionsmechanismus entspricht, und in einigen Arbeiten ist diese Frage auch angeschnitten worden. Insbes. ist mehrfach die Ansicht ausgesprochen worden, daß selenhaltige Zwischenprodukte eine wesentliche Rolle spielen sollen. Es ist hier bewußt darauf verzichtet worden, auf diese Fragen einzugehen, da bisher noch keinerlei Erfahrungen vorliegen, die erlauben würden, mehr als rein spekulative Aussagen über den Reaktionsmechanismus zu machen; insbes. ist überall da, wo selenhaltige Produkte isoliert worden sind, mit Sicherheit anzunehmen, daß es sich nicht um Zwischenprodukte auf dem Wege der Oxydation, sondern um Endprodukte von Nebenreaktionen handelt.

Vorschriften.

Dialdehyd: Glyoxal³⁷⁾ (zu S. 147).

In flüssiger Phase: Ein Gemisch von 28 g Selendioxyd und 100 g Acetaldehyd wird in einem Autoklaven 2 h auf 80° erwärmt. Nach beendeter Umsetzung entfernt man den überschüssigen Aldehyd durch Destillation und versetzt den Rückstand mit einem Überschub von Natriumbisulfit. Man läßt über Nacht stehen und erhält dann die Bisulfitverbindung des Glyoxals in einer Ausbeute von 90%, bez. auf eingesetztes Selendioxyd.

In der Gasphase: In einem Hartglasrohr von 3 cm Dmr. und 30 cm Länge läßt man Acetaldehyddampf bei 220° über eine dünne Schicht von 5 g Selendioxyd streichen. Bei dieser Temperatur schmilzt das entstandene Selen, das sich sonst, wenn die Temperatur zu niedrig gehalten wird, auf dem Selendioxyd als feste Schicht absetzt, die den weiteren Umsatz verhindert. Das entstandene Glyoxal wird unter den Bedingungen der Reaktion sofort polymerisiert und schlägt sich im Rohr nieder, jedoch kann die monomere Form als grüner Dampf über dem Selendioxyd beobachtet werden. Der polymere Aldehyd wird mit Wasser ausgezogen und der Gehalt durch Fällung als Bisphenylhydrazone in essigsaurer Lösung bestimmt.

³¹⁾ Monti, Atti R. Accad. naz. Lincei, Bend. [6] 18, 505 [1933].

³²⁾ Ebenda [6] 24, 145 [1936].

³³⁾ Borsche u. Doeller, Liebigs Ann. Chem. 537, 54 [1939].

³⁴⁾ Borsche u. Hartmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 839 [1940].

³⁵⁾ Armstrong u. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1934, 1650.

³⁶⁾ Astin, Moulds u. Riley, ebenda 1935, 901.

³⁷⁾ Riley u. Friend, ebenda 1932, 2342.

Diketon: Cyclohexandion²⁾ (zu S. 147).

56 g Selendioxyd werden in 300 cm³ Alkohol gelöst und nach Zusatz von 50 g Cyclohexanon 2 h auf 70° erwärmt und dann 2 h unter Rückfluß gekocht. Man destilliert auf dem Wasserbad möglichst viel ab, gießt den Rückstand vom abgeschiedenen Selen ab, wäscht dieses mit Äther und destilliert im Vakuum. Von dem übergehenden Gemisch von Cyclohexanon, Cyclohexandion und Wasser nimmt man den öligem Anteil in Äther auf und schüttelt diesen mit einem Überschuß von eiskalter 10%iger Kalilauge aus. Der alkalische Extrakt wird zur Entfernung von Cyclohexanon mit Äther ausgeschüttelt, mit eiskalter Salzsäure angesäuert und mit Kochsalz gesättigt. Beim erneuten Schütteln mit Äther nimmt dieser das gebildete Cyclohexandion auf, das nach dem Verdampfen des Äthers als grüne Flüssigkeit zurückbleibt. Kp.₂₅ 96—97°. Als Nebenprodukt entsteht etwas Adipinsäure.

Ungesättigter Alkohol: Heptin-(1)-ol-(3)⁴⁾ (zu S. 149).

2 Mol Heptin-(1) werden mit einer Lösung von 1 Mol Selendioxyd in Alkohol versetzt und unter Rückfluß 3 h gekocht. Es scheidet sich rasch Selen ab. Man destilliert mit Wasserdampf, äthert das Destillat aus, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert erst bei Atmosphärendruck den unveränderten Acetylenkohlenwasserstoff, dann im Vakuum bei 18 mm das gebildete Heptinol, das bei 67° übergeht. Ausbeute 27%.

Acetylierende Oxydation: Acetyl-dihydro- α -dicyclopentadienol-(3)¹²⁾ (zu S. 149).

25 g Dihydro- α -dicyclo-pentadien werden mit 25 g seleniger Säure und 25 cm³ Essigsäureanhydrid in einer gut verschlossenen Pulverflasche kräftig geschüttelt. Schon nach kurzer Zeit tritt starke Erwärmung auf, und es scheidet sich ein dunklerroter Niederschlag von Selen ab. Bereits nach 20 min ist die Reaktion im wesentlichen beendet. Man schüttelt noch 2 h, filtriert dann das abgeschiedene Selen ab und erwärmt das Filtrat mit einem Überschuß von Wasser, bis das Essigsäureanhydrid verschwunden ist. Dann wird mit der berechneten Menge Natronlauge unter Kühlung neutralisiert und schließlich schwach alkalisch gemacht. Man äthert rasch aus, trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat und verjagt den Äther auf dem Wasserbad. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert und geht, nachdem man einen kleinen Vorlauf abgetrennt hat, von 116—120° bei 12 mm in einer Ausbeute von 26 g über. *Eingeg. 17. September 1940. [A. 95.]*

ZUSCHRIFTEN**Die Bildungswärmen der niederen Phosphide einiger Schwermetalle.**

Bei der Referierung meines obigen Vortrags auf der 45. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft am 26. Oktober 1940 in Leipzig¹⁾ ist ein Fehler unterlaufen. Berechnet man nämlich die Wärmetönungen bei der Anlagerung eines Grammatoms roten Phosphors an die Metalle bzw. die niederen Phosphide, so erkennt man, daß die ersten Anteile mit wesentlich größerer Festigkeit (und nicht mit der gleichen) an das Metall gebunden werden, als die späteren. So beträgt z. B. im System Ni—P die Wärmetönung für die Anlagerung der ersten Phosphoranteile mehr als das Zehnfache der für die Anlagerung des letzten Phosphoranteils. Es findet sich also hier ein offensichtlich ganz allgemein geltendes thermochemisches Prinzip bestätigt.

Durch weitere Messungen, die sich auch auf die Kobaltphosphide erstreckten, und durch die Zugrundelegung anderer Meßdaten für die spezifischen Wärmen sind inzwischen die im Vortrag genannten vorläufigen Zahlen überholt. Sie sind durch die in der nachstehenden Zusammenstellung genannten Werte zu ersetzen.

Verbindung	Bildungswärme in kcal	
	pro Mol	pro g-Atom
Fe ₃ P	34,5	11,5
Fe ₂ P	35,2	8,8
Co ₂ P	42,9	14,3
Ni ₂ P	95,9	13,7
Ni ₃ P	48,4	12,1
Cu ₃ P	32,0	8,0

Im übrigen verweise ich auf die im Märzheft der Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. erscheinende ausführliche Abhandlung.

Friedrich Weibke, Institut für physikalische Chemie der Metalle am Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Stuttgart.

¹⁾ Diese Ztschr. 54, 68 [1941].

suchungen herbeigeführt werden. Auf eine Anfrage teilte Vortr. mit, daß die Keimbildungshäufigkeit bei der Kristallisation aus Schmelzen wegen der Schwierigkeit der Versuche experimentell bis jetzt nicht ermittelt werden konnte.

A. Winkel, Berlin-Dahlem: *Die elektrische Polarisation der Staube und ihre Bedeutung für die Elektrofiltration⁸⁾.*

Vortr. streifte kurz die grundlegenden Vorgänge bei der elektrischen Entstaubung und ging dann auf das Verhalten der Staube im elektrischen Feld näher ein. Ein einzelnes Staubteilchen wird in einem homogenen elektrischen Feld keine nach außen sichtbare Zustands- oder Lageänderung erfahren, obwohl es polarisiert ist, d. h. in dem der einen Elektrodenplatte am nächsten liegenden Ende des Staubteilchens wird die entgegengesetzte Ladung influenziert. Dieses Verhalten ändert sich bei Anwesenheit einer Vielzahl von Teilchen. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden: 1. inhomogenes Feld, 2. homogenes Feld.

1. Im inhomogenen Feld haben die auf die influenzierten Ladungen des Teilchens wirkenden Kräfte zur Folge, daß sich das Teilchen in Richtung auf die größere Feldstärke beschleunigt hinbewegt. Dabei ist die Geschwindigkeit des Teilchens seiner Länge und der Differenz der elektrischen Feldstärke an den beiden Enden proportional. Diese beschleunigte Bewegung des Teilchens wird noch vergrößert, wenn die Inhomogenität des Feldes keine gradlinige Charakteristik hat, wie es der Fall ist, wenn einer punktförmigen Elektrode eine größere kreisförmige Elektrode gegenübersteht.

2. Im homogenen elektrischen Feld kommen Bewegungen der Teilchen unmittelbar nicht zustande. Bei Vorhandensein einer größeren Anzahl polarisierter Teilchen in einem starken Feld bewirken diese jedoch eine Ablenkung der Feldlinien in ihrer Nähe, machen also das Feld inhomogen, was zu einer Koagulation führt. Die Erscheinung tritt um so stärker auf, je näher die Staubteilchen beieinander stehen und je höher die Feldstärke des äußeren homogenen Feldes ist. Es ergibt sich ein nadelförmiges Wachstum der Staubteilchen, das bei genügend hoher Feldstärke (größer als 200 V/cm) leicht zu beobachten ist. Bei Anwendung sehr hoher Feldstärken (etwa 5000 V/cm) kann diese Koagulation das 10000fache der natürlichen Aerosolaggregation übersteigen. Ammoniumchloridnebel und andere polarisierbare Aerosole werden in Bruchteilen von Sekunden zu langen fadenförmigen Gebilden niedergeschlagen.

Die im inhomogenen Feld auf den Elektroden abgeschiedenen Staubteilchen wachsen zu eigenartigen Formen, wie Bäumchen oder Büschen aus. Aber auch im homogenen Feld tritt diese Erscheinung auf, wenn durch Sedimentation oder Luftbewegung sich Teilchen auf den Elektroden ablagern. Sie rufen dort zunächst nur in ge-

⁸⁾ Vgl. hierzu auch Winkel, „Schwebstoffe in Gasen“, diese Ztschr. 49, 404 [1936].

VERSAMMLUNGSBERICHTE**Fachausschuß für Staubtechnik des VDI im NSBDT**

Wissenschaftliche Arbeitstagung
am 16. Januar 1941 im Ingenieurhaus zu Berlin.

Vorsitzender: Dr. Ph. Siedler.

I. N. Stranski, Sofia: Wesen der Keimbildung.

Vortr. ging zunächst auf die spontane Keimbildung in einem übersättigten Dampfraum näher ein und erläuterte die Beziehung zwischen Übersättigung und Tröpfchenradius der W. Thomsonschen Formel. Integrierender Bestandteil dieser Beziehung ist die Oberflächenspannung der flüssigen Phase. Bei der Kristallkeimbildung tritt an die Stelle der Thomsonschen Beziehung die analoge Gibbs-Wulfsche¹⁾ Gleichung. Statt der Oberflächenspannung tritt hier die „spezif. freie Oberflächenenergie“ auf. Letztere ist eine Funktion der Flächenindizes. Die Übereinstimmung mit der Thomsonschen Beziehung wird noch besser durch Einführung der sog. „Kantenenergien“ und „Eckenenergien“. Aus der Gibbs-Wulfschen Gleichung geht nach I. N. Stranski u. R. Kaischew²⁾ hervor, daß mit abnehmender Größe des Kristalls, also mit steigender Übersättigung der anderen Phase, die Gleichgewichtsform immer flächenärmer wird. Runde Kristallformen können unmittelbar am Schmelzpunkt entstehen, wenn die spezif. Oberflächenenergie verschwindend klein ist gegen die der Flüssigkeitsphase. Die Gleichgewichtsbedingungen folgen aus den Abtrennungsarbeiten einzelner Bausteine der Kristalloberfläche, wie sie von W. Kossel³⁾ u. I. N. Stranski⁴⁾ errechnet wurden.

Von besonderer Bedeutung ist die „Keimbildungsarbeit“ und daraus aus kinetischen Betrachtungen abgeleitet die „Keimbildungshäufigkeit“. Die Theorie dieser Erscheinungen stammt von M. Volmer⁵⁾ und wurde von Farkas⁶⁾, Becker u. Döring⁷⁾ kinetisch vertieft.

In der Aussprache wurde besonders das Auftreten runder Kristallformen erörtert. Es wurde darauf hingewiesen, daß auch weit unterhalb des Schmelzpunktes mikroskopische und ultramikroskopische Kristallite in Kugelgestalt vorkommen können ohne Störung der Struktur. Vortr. nahm an, daß in diesem Falle eine Sublimation vorliegt, wobei kein Phasengleichgewicht zu bestehen braucht. Eine weitere Lösung des Problems der runden Kristallform könnte schließlich durch übermikroskopische Unter-

¹⁾ G. Wulff, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 34, 449 [1901].

²⁾ Ann. Physik 23, 330 [1925].

³⁾ Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 135 [1927].

⁴⁾ Z. physik. Chem. 136, 259 [1928]; I. N. Stranski, R. Kaischew u. L. Krastanow, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 88, 325 [1934].

⁵⁾ M. Volmer u. A. Weber, Z. physik. Chem. 119, 277 [1926].

⁶⁾ Ebenda 125, 236 [1927].

⁷⁾ Ann. Physik 24, 719 [1935].