

Oxydoreduktion.

Von

O. NEUNHOEFFER, Breslau.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	780
II. Nitrogruppen als katalytisch aktivierbare oxydierende Gruppen	782
III. Reduktionen mit Alkohol und Alkoholat	799
IV. Reduktionen mit Alkohol unter dem katalytischen Einfluß von Säuren	806
V. Reduktionen mit Zucker und Alkali	807
VI. Disproportionierung der Aldehyde	808
VII. Benzilsäureumlagerung	813
VIII. Oxydoreduktionen mit Metallkatalysatoren	814

I. Einleitung.

Unter einer inter- bzw. intramolekularen Oxydoreduktion versteht man in der organischen Chemie eine Reaktion, bei der eine oxydierende und eine reduzierende Gruppe eines organischen Moleküls in der Weise in Reaktion treten, daß die oxydierende Komponente reduziert und die reduzierende oxydiert wird. Befinden sich die beiden Gruppen an verschiedenen Molekülen, so spricht man von einer intermolekularen, befinden sie sich am gleichen Molekül, von einer intramolekularen Oxydoreduktion. Wenn die oxydierende und die reduzierende Komponente die gleiche in Reaktion tretende funktionelle Gruppe haben, so spricht man von einer Disproportionierung.

In der organischen Chemie sind diejenigen Fälle, in denen eine gegenseitige Einwirkung einer oxydierenden und einer reduzierenden Komponente ohne Einfluß eines Katalysators stattfindet, verhältnismäßig selten. Dennoch sind diese Reaktionen für das Verständnis derjenigen Umsetzungen, die nur unter dem Einfluß eines Katalysators vor sich gehen, von einiger Wichtigkeit, so daß sie kurz behandelt werden müssen.

Ohne Katalysator finden Umsetzungen zwischen organischen Molekülen meist nur dann statt, wenn mindestens die eine Komponente, meistens beide, einem reversiblen Oxydations-Reduktions-System angehören. Zur letzteren Gruppe gehören beispielsweise die von DIMROTH¹ untersuchten Umsetzungen zwischen Chinonen und Hydrochinonen nach dem Schema:



Eine der beiden Ausgangskomponenten läßt sich durch die eine Komponente eines anderen reversiblen organischen Redoxsystems ersetzen, z. B. das Azo-Hydrazo-System. Bei diesen Umsetzungen besteht ein gewisser Zusammen-

¹ Z. angew. Chem. 46, 571 (1933).

hang zwischen dem Abfall der freien Energie und der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die reagierenden Gruppen in konstitutiver Hinsicht Übereinstimmung zeigen. Ist dies jedoch nicht der Fall, so besteht auch kein derartiger Zusammenhang mehr¹.

Auch in der Technik hat man schon von derartigen Umsetzungen Gebrauch gemacht, und zwar bei der Verküpfung von Indigo. Die Reduktion von Indigo zu Leukoindigo und umgekehrt dessen Oxydation können als reversibles organisches Redoxsystem betrachtet werden. Während nun die meisten Reduktionsmittel auf Indigo — wenn man eine rasche Reduktion erzielen will — so energisch einwirken, daß neben der Bildung von Dihydroindigo auch solche Reduktionsprodukte gebildet werden, die sich nicht mehr ohne weiteres in Indigo zurückverwandeln lassen, reagieren unter geeigneten Umständen reduzierte Phasen reversibler organischer Redoxsysteme sehr rasch und ohne Bildung von Nebenprodukten mit Indigo. Beschrieben ist diese Einwirkung für das Reduktionsprodukt von Indulinscharlach², ein Dihydrophenazinderivat, Anthrahydrochinon und seine Derivate³, Naphthohydrochinon, Benzohydrochinon und deren Derivate⁴ und andere mehr. In den meisten Fällen handelt es sich um Substanzen, die ein bekanntes reversibles Oxydations-Reduktions-System im Molekül enthalten. Bei geeigneter Versuchsanordnung lassen sich diese Substanzen als Katalysatoren verwenden.

Wie erwähnt, bedürfen die Umsetzungen zwischen reversiblen organischen Redoxsystemen keines Katalysators, jedoch ist eine katalytische Beschleunigung derselben durchaus möglich. DIMBOTH mußte bei seinen Umsetzungen besondere Vorsichtsmaßnahmen in Beziehung auf die Reinheit der Substanzen treffen, da es sich herausgestellt hatte, daß Spuren von Kupferverbindungen die Umsetzungen außerordentlich stark katalytisch beschleunigen. Eine derartige katalytische Beschleunigung liegt möglicherweise auch bei den erwähnten Umsetzungen des Indigos vor. Ähnliche Vorgänge dürften weiterhin bei Umsetzungen im lebenden Organismus eine erhebliche Rolle spielen. Als Beispiel sei die Dehydrierung der Bernsteinsäure zu Fumarsäure mit Methylenblau unter dem Einfluß eines Inhaltsstoffs des Muskelgewebes genannt. Diese Vorgänge können jedoch hier nicht eingehender behandelt werden.

Ebenso wie reversible Redoxsysteme in der organischen Chemie nur in verhältnismäßig geringer Anzahl vorhanden sind, kennt man auch nur eine kleine Anzahl von Gruppierungen, die unter dem Einfluß eines Katalysators sich als Oxydationsmittel, bzw. als Reduktionsmittel betätigen können. Hierbei wirkt meist die reduzierte Form einer oxydierenden Gruppe nicht als Reduktionsmittel und die oxydierte Form einer reduzierenden Gruppe nicht als Oxydationsmittel, vielmehr ist hierbei die Spezifität viel größer als bei den reversiblen Systemen.

Falls man vereinfachend den Vorgang der Oxydation bzw. der Reduktion ganz allgemein als eine Wegnahme bzw. Zuführung von Wasserstoff bezeichnet, benötigt man zur Durchführung einer inter- oder intramolekularen Oxydoreduktion eines Wasserstoffacceptors und eines Wasserstoffdonators. Man kann nun entweder sowohl beim Wasserstoffacceptor wie beim Wasserstoffdonator eine Gruppe haben, die in ihrer Wirksamkeit katalytisch aktivierbar ist, oder es kann nur in der einen Komponente eine katalytisch aktivierbare Gruppe vorhanden sein, während die andere in ihrer Wirksamkeit durch Katalysatoren nicht nachweisbar beeinflußt wird.

¹ Siehe hierzu auch HOLST: Z. physik. Chem., Abt. A 178, 282 (1937); Abt. A 180, 161 (1937). ² DRP. 243 743, Friedlaender 10, 423.

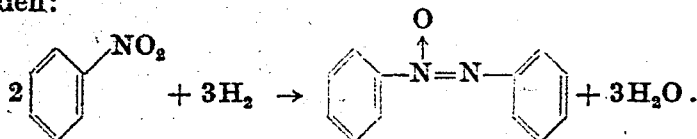
³ DRP. 240 266, Friedlaender 10, 424.

⁴ DRP. 248 037, Friedlaender 10, 425.

Als Beispiel einer katalytisch aktivierbaren oxydierenden Gruppe sei die Nitrogruppe genannt, als Beispiel für eine reduzierende die alkoholische Hydroxylgruppe. Beispiele für Gruppierungen, die sowohl oxydierend wie reduzierend wirken können, sind die Nitrosogruppe und die Aldehydgruppe, wobei die erstere jedoch vorwiegend oxydierend, die letztere vorwiegend reduzierend wirkt.

II. Nitrogruppen als katalytisch aktivierbare oxydierende Gruppen.

Wohl die erste näher untersuchte Umsetzung zwischen zwei organischen Substanzen, von denen die eine eine katalytisch aktivierbare oxydierende Gruppe und die andere eine katalytisch aktivierbare reduzierende Gruppe enthält, ist die Einwirkung von äthylalkoholischer Kalilauge auf Nitrobenzol, die nach ZININ¹ zum Azoxybenzol führt. Hierbei wirkt das Nitrobenzol als Wasserstoff-acceptor, der Alkohol als Wasserstoffdonator und das Kaliumhydroxyd als Katalysator. Der im Überschuß angewendete Alkohol dient gleichzeitig als Lösungsmittel. Da in diesem Fall die Dehydrierungsprodukte des Alkohols unbekannt und vermutlich auch nicht einheitlich sind, soll die Reaktion nur abgekürzt formuliert werden:



Bei einer Reaktion, die unter der Einwirkung von Alkali verläuft, besteht die Möglichkeit, daß sich an einer der Reaktionskomponenten im Verlauf der Reaktion eine Gruppe ausbildet, die als Säure reagiert, so daß zu ihrer Neutralisation Alkali verbraucht wird. Hierdurch kann unter Umständen die Entscheidung erschwert werden, ob das Alkali eine katalytische Wirkung ausübt, oder ob es, falls eine Gleichgewichtsreaktion vorliegt, durch Bindung einer Reaktionskomponente die Lage des Gleichgewichts beeinflußt. Durch geeignete Variation der Versuchsbedingungen ist es jedoch in den allermeisten Fällen möglich, eine Zuordnung der Reaktion vorzunehmen.

Auch Sekundärreaktionen können unter Umständen die Aufklärung des Reaktionsmechanismus erschweren. Bei der Umsetzung des Nitrobenzols mit äthylalkoholischer Kalilauge hatte schon ZININ festgestellt, daß das Azoxybenzol nicht das einzige Reduktionsprodukt des Nitrobenzols war, vielmehr entsteht fast ebensoviel Anilin wie Azoxybenzol. Man kann annehmen, daß das Azoxybenzol seine Entstehung einer Kondensation zweier partiell reduzierter Nitrobenzole verdankt. Ein Teil dieser Zwischenprodukte der Nitrobenzoldreduktion sind offensichtlich nicht in Form des schwer reduzierbaren Azoxybenzols abgefangen worden, sondern haben ihrerseits wiederum als Wasserstoffacceptoren gedient und sind in Anilin übergegangen. Da es sich bei diesen Zwischenprodukten um Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin handelt, müssen auch diese durch Alkali aktivierbare oxydierende Gruppen enthalten. Inwieweit dieses der Fall ist, wird weiter unten gezeigt werden.

RASENACK² ersetzte das Kaliumhydroxyd durch Natriumhydroxyd, ohne das Verfahren weiter zu vervollkommen. G. SCHULTZ und H. SCHMIDT³ verwendeten wiederum Äthylalkohol und Kaliumhydroxyd. Ihre Resultate stimmen mit denjenigen ZININS überein. Jedoch gelang es ihnen, ein Oxydationsprodukt des Alkohols, nämlich Oxalsäure, zu isolieren, die allerdings sicher nicht das

¹ J. prakt. Chem. (1) 86, 98 (1845).

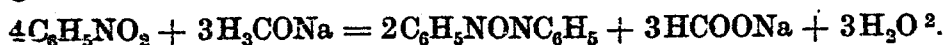
² Ber. dtsch. chem. Ges. 5, 365 (1872).

³ Liebigs Ann. Chem. 207, 328 (1881).

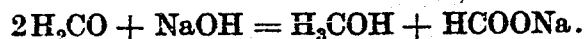
einziges Oxydationsprodukt war. Ihr Auftreten ist jedoch ein Beweis dafür, daß die Oxydation des Äthylalkohols über die Stufe des Acetaldehyds und der Essigsäure hinausgehen kann.

H. KLINGER¹ verglich die Ergebnisse der Nitrobenzolreduktion bei der Anwendung von Äthylalkohol bzw. Methylalkohol als Reduktionsmittel. Als Katalysator verwendete er nicht Alkalihydroxyde, sondern die betreffenden Natriumalkoholate. Bei der Verwendung von Äthylalkohol schreibt er: „Der ungünstige Verlauf dieser Versuche schien mir daher zu rühren, daß sich die Oxydationsprodukte des Äthylalkohols komplizierend an der Reaktion beteiligen.“ Die Umsetzung mit Methylalkohol und Natriummethylat erfolgte dagegen ohne Bildung von Nebenprodukten und gab in fast quantitativer Ausbeute Azoxybenzol. Während die Reaktion bei der Anwendung von Äthylalkohol unter lebhafter Selbsterwärmung äußerst stürmisch verläuft, ist bei der Verwendung von Methylalkohol äußere Wärmezufuhr notwendig. Dagegen verläuft die Umsetzung mit Amylalkohol und Natriumamylat ganz außerordentlich heftig.

Das Oxydationsprodukt des Methylalkohols ist Ameisensäure. Die Umsetzung verläuft daher nach folgender Gleichung:



Die Bildung der Ameisensäure ist, wie später gezeigt wird, vermutlich nicht auf eine Oxydation von primär gebildetem Formaldehyd zurückzuführen, vielmehr auf dessen Disproportionierung, die in Gegenwart von Alkalihydroxyden rasch verläuft.



J. W. BRÜHL³ verwendete als Reduktionsmittel für Nitrobenzol alkoholfreies Natriummethylat, wobei siedendes Xylol als Lösungsmittel diente. Die Ausbeute an Azoxybenzol ist quantitativ. Die Reaktion verläuft auch hier nach der von KLINGER angegebenen Gleichung.

Eingehende und aufschlußreiche Untersuchungen über die Bildung von Azoxybenzol stammen von ROTARSKI⁴. Er stellte fest, daß sich bei der Verwendung von Alkoholaten bessere Ausbeuten erzielen lassen als bei der Anwendung einer alkoholischen Lösung eines Alkalihydroxyds. Dagegen läßt sich bei der Verwendung von Alkoholat der als Lösungsmittel dienende überschüssige Alkohol ohne weiteres durch Benzol ersetzen. Natrium- bzw. Kaliumhydroxyd lassen sich durch Bariumhydroxyd, nicht aber durch die Hydroxyde des Calciums, Magnesiums oder Aluminiums, ersetzen. Diese Tatsache spricht dafür, daß es sich nicht um eine reine Hydroxylionen-Katalyse handelt, sondern daß vielmehr auch die Kationen eine gewisse Rolle spielen. Die Mengenverhältnisse, in denen die einzelnen Reduktionsprodukte entstehen, sind stark von der Umsetzungstemperatur abhängig. Bei höherer Temperatur entsteht die reine Azoxyverbindung, bei niedrigerer bildet sich daneben auch das entsprechende Amin. Da das Azoxybenzol wahrscheinlich durch Kondensation je eines Moleküls Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin gebildet wird (über einen anderen Bildungsmechanismus siehe weiter unten), scheint die zum Azoxybenzol führende Kondensation eine besonders starke Temperaturabhängigkeit zu haben, die jedenfalls diejenige der Reduktion des Nitrosobenzols bzw. Phenylhydroxylamins durch alkoholische Lauge oder Alkoholat weit übertrifft.

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 866 (1882).

² Zur Darstellung von Azoxybenzol nach diesem Verfahren im Laboratorium siehe L. GATTERMANN: Die Praxis des organischen Chemikers, 18. Aufl., S. 211. 1923.

³ Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 2076 (1904).

⁴ Chem. Zbl. 1905 II, 894.

Das primäre Oxydationsprodukt des Äthylalkohols ist nach ROTARSKI der Acetaldehyd. Dieser vermag seinerseits jedoch in Gegenwart von Natriumäthylat als Katalysator Nitrobenzol nicht zu reduzieren. Wenn dennoch Produkte einer weitergehenden Oxydation des Äthylalkohols isoliert wurden, so verdanken sie ihre Herkunft zweifellos irgendwelchen Umwandlungsprodukten des Acetaldehyds. Die Bildung von Oxalsäure, die SCHULTZ und SCHMIDT bei der Verwendung von alkoholischer Kalilauge festgestellt hatten, könnte beispielsweise durch oxydativen Abbau eines Kondensationsproduktes, z. B. des Crotonaldehyds, bedingt sein. Bei der starken Neigung des Acetaldehyds und seiner Kondensationsprodukte zu weiteren Kondensationen ist anzunehmen, daß sich dieselben auch mit den Reduktionsprodukten des Nitrobenzols unter Bildung unerwünschter Nebenprodukte umsetzen. Daher ist die Ausbeute an Azoxybenzol bei der Verwendung von Äthylalkohol im besten Fall 40% d. Th. Formaldehyd dagegen, der durch Oxydation des Methylalkohols entsteht, wird durch das anwesende Alkali außerordentlich rasch disproportioniert und kann daher nicht der Anlaß zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte werden.

Quantitative Untersuchungen über die Umsetzung von Nitrobenzol mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung bzw. methylalkoholischer Natronlauge mit verschiedenen großen Wasserzusätzen stammen von H. SHIPLEY FRY und J. L. CAMERON¹. Die Autoren stellen fest, daß die von KLINGER aufgestellte Gleichung mit den Versuchsergebnissen außerordentlich exakt übereinstimmt. Um sicher reproduzierbare Resultate zu erhalten, wurde eine „Standard-Methode“ ausgearbeitet, die gute Ausbeuten an Azoxybenzol liefert. Zur Anwendung kam jeweils $\frac{1}{5}$ Mol Nitrobenzol und die 5fache theoretische Menge Natriummethylat, das sind 0,75 Mol, wobei die Reaktionsgleichung KLINGERS zugrunde gelegt wurde. Die Menge des als Lösungsmittel dienenden Methylalkohols wurde so bemessen, daß sich ein Gesamtvolumen von 250 ccm ergab. Die Umsetzung wurde durch 3stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade durchgeführt. Im Mittel von 4 Bestimmungen wurde eine Ausbeute von 86,73% d. Th. an Azoxybenzol erhalten, während die Ausbeute an Ameisensäure 86,31% betrug. Die Verfasser stellen fest, daß entgegen den Angaben von LACHMANN² ein Wasserzusatz zur Reaktion die Ausbeute erheblich vermindert. Steigende Wasserzusätze zur „Standard-Reaktion“ mit einem Gehalt von 0,75 Mol Natriummethylat ergaben folgende Ausbeuten an Azoxybenzol:

0,125 Mol	71,42 %	1,5 Mol	43,10 %
0,25 „	63,84 %	2,0 „	30,11 %
0,5 „	60,91 %	2,0 „	23,26 %
1,0 „	54,81 %	3,0 „	19,14 %

Weiter haben die Verfasser die Einwirkung eines Pyridinzusatzes zur „Standard-Reaktion“ untersucht. Durch das Pyridin wird die Reduktionswirkung des Methylats oder vielleicht auch eine Oxydationswirkung des Azoxybenzols aktiviert, denn man findet auf diese Weise im Reaktionsprodukt neben Azoxybenzol auch Azobenzol. Daß es sich nicht um einen Angriff auf Zwischenprodukte der Reaktion handeln kann, sondern daß das Azoxybenzol als solches in Reaktion tritt, geht aus einem Versuch mit reinem Azoxybenzol hervor, das von Methylat bei Pyridinzusatz langsam zu Azobenzol reduziert wird. Das Methylat geht auch hierbei in Formiat über.

R. E. LYONS und L. T. SMITH³ untersuchten die Reduktion von Nitrobenzol durch *Benzylalkohol* und Alkali. Die Reduktion führt hier in der Haupt-

¹ J. Amer. chem. Soc. 49, 864 (1927).

² J. Amer. chem. Soc. 24, 1180 (1902).

³ J. Amer. chem. Soc. 48, 3165 (1926).

sache zum Azobenzol, nebenbei bildet sich Anilin; der Benzylalkohol geht in Benzoesäure über. Die Ausbeuten sind stark abhängig von der Menge des zugesetzten Natriumhydroxyds und Wasser. Ein Ansatz enthielt jeweils 10 g Benzylalkohol und 12 g Nitrobenzol. Die Umsetzung wurde durch 4stündiges Erhitzen im Autoklaven auf 138—140° durchgeführt, die Zusätze an Ätznatron und Wasser wurden variiert. Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

NaOH	H ₂ O	Azobenzol	Benzoesäure
10 g	—	9,5 g	9,8 g
10 g	10 g	7,0 g	7,44 g
3 g	—	8,5 g	10,5 g

Anilin entsteht als Nebenprodukt immer in geringer Menge, auch wenn der Benzylalkohol nicht in einer zur vollständigen Reduktion ausreichenden Menge vorhanden ist. Benzaldehyd konnte erwartungsgemäß nicht isoliert werden, da er unter den Bedingungen der Reaktion sicher zu Benzoesäure und Benzylalkohol disproportioniert worden wäre. Dagegen tritt er als Zwischenprodukt sicher auf, und es ist in hohem Grade wahrscheinlich, daß die Benzoesäure ihre Entstehung seiner Disproportionierung und nicht seiner Oxydation verdankt. Wasserzusatz ist offensichtlich für die Bildung der eigentlichen Reaktionsprodukte nachteilig. Toluol ließ sich als Reduktionsmittel für Nitrobenzol an Stelle von Benzylalkohol unter den angegebenen Bedingungen nicht verwenden.

R. E. LYONS und M. E. PLEASANT¹ untersuchten die Einwirkung von *Isopropylalkohol* und Natriumhydroxyd auf Nitrobenzol. Hierbei entsteht Azoxybenzol nur in untergeordneter Menge, die Hauptreaktion führt zum Anilin, das in einer Ausbeute von 66,6% d. Th. erhalten werden kann. Als Oxydationsprodukt des Isopropylalkohols entsteht Aceton, jedoch wurde dieses niemals in größerer Ausbeute als 14% d. Th. erhalten, da es sich seinerseits wieder an der Reaktion beteiligt unter Bildung von Oxalsäure und Ameisensäure. Das Azoxybenzol kann nicht als Zwischenprodukt der Reaktion formuliert werden, da es unter den Versuchsbedingungen weder von Isopropylalkohol noch von Aceton reduziert wird.

Weiter haben die Verfasser die Einwirkung von *Benzoin* auf Nitrobenzol unter der Einwirkung von Natriumhydroxyd als Katalysator untersucht. Hierbei bildet sich in fast quantitativer Ausbeute Azoxybenzol und Benzoesäure nach der Gleichung:



Die oxydative Aufspaltung verläuft hier außerordentlich glatt.

Auch *primäre aromatische Amine* können in Gegenwart von Alkalien reduzierend auf aromatische Nitroverbindungen wirken. Hierbei beteiligen sich jedoch die Amine im allgemeinen an Kondensationsreaktionen, so daß man über den eigentlichen Reaktionsablauf meist keine Aussagen machen kann. Dagegen werden die Reaktionsprodukte unter Umständen in einer durchaus zufriedenstellenden Ausbeute erhalten.

Bei der Umsetzung von *o-Toluidin* mit Nitrobenzol und Natriumhydroxyd erhält man ein Gemisch von *o-Methylazoxybenzol* und *o-Methylazobenzol*². Während die Azoxyverbindung als Kondensationsprodukt je eines Moleküls der Nitro- und Aminverbindung aufgefaßt werden kann, muß bei der Bildung der Azoverbindung eine intramolekulare Oxydoreduktion beteiligt sein. Eingehende Angaben über diese Umsetzung finden sich bei P. JACOBSON³, der als Hauptprodukt *o-Methylazobenzol* isolierte. In analoger Weise wurden von ihm

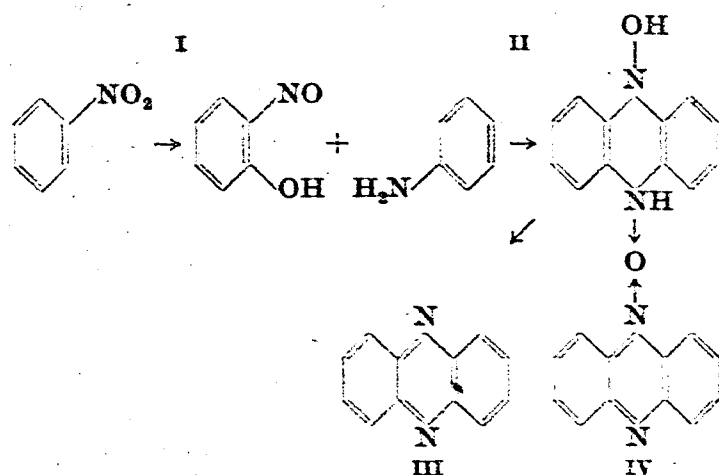
¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1723 (1929).

² DRP. 52839, Friedländer 2, 422.

³ Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 2543 (1895).

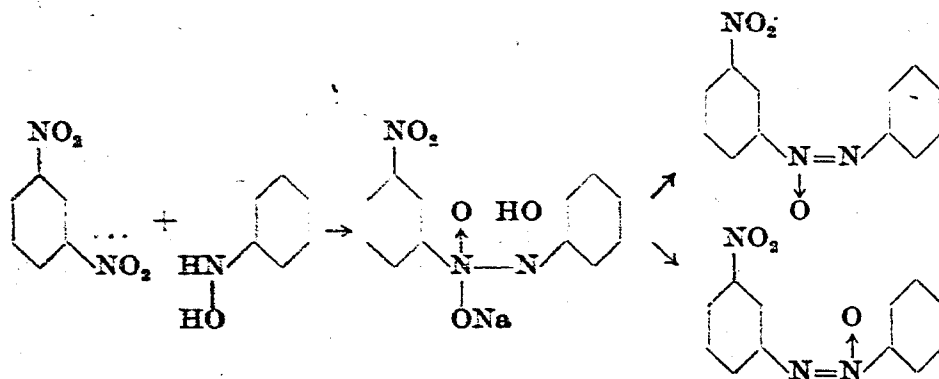
auch *m*-Toluidin und asymmetrisches *m*-Xylidin mit Nitrobenzol unter Bildung der entsprechenden Azoverbindungen umgesetzt.

Einen anderen Verlauf nimmt die Umsetzung von Anilin mit Nitrobenzol in Gegenwart von Alkali, bei der, wenn auch in mäßiger Ausbeute, Phenazin erhalten wird. WOHL¹ nimmt an, daß sich hierbei das Nitrobenzol erst zum Nitrosophenol isomerisiert (I), das sich mit Anilin zu Dihydro-*N*-oxy-phenazin kondensiert (II). Dieses spaltet entweder Wasser ab und geht dabei in Phenazin (III) über, oder es wird durch überschüssiges Nitrobenzol dehydriert unter Bildung von Phenazin-*N*-oxyd (IV), das sich unter geeigneten Versuchsbedingungen ebenfalls aus den Reaktionsprodukten isolieren läßt.



Während meist angenommen wird, daß das Azoxybenzol durch Kondensation eines Moleküls Nitrosobenzol und eines Moleküls

Phenylhydroxylamin gebildet wird, kommt MEISENHEIMER² am Beispiel der Umsetzung von *m*-Dinitrobenzol mit Phenylhydroxylamin und methylalkoholischer Kalilauge zu einer anderen Erklärung: Unter dem Einfluß des Alkalis addiert sich Phenylhydroxylamin an die eine Nitrogruppe, und dieses Additionsprodukt wird nun weiterhin durch den Methylalkohol in Gegenwart von Lauge reduziert. Hierbei entstehen die beiden möglichen isomeren Azoxyverbindungen:



während man nur eine erwarten könnte, wenn die Nitrokomponente vor der Kondensation zur Nitrosoverbindung reduziert worden wäre. Ob sich diese Erklärung der Bildung von Azoxyverbindungen verallgemeinern läßt, ist nicht sicher. Außerdem können die Schlußfolgerungen MEISENHEIMERS nach neueren Anschauungen nicht mehr als absolut beweiskräftig gelten. Denn nach NEUNHOEFFER und WINKLER³ besteht zwischen Nitroso- und Hydroxylaminverbindung ein reversibles Gleichgewicht. Hierdurch kann es in einer Lösung, die eine substituierte Nitrosoverbindung und nicht substituiertes Phenylhydroxylamin enthält, leicht zu einem Austausch der Oxydationsstufe kommen. Hierdurch läßt sich die Bildung der beiden Azoxyverbindungen in dem Beispiel

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 2444 (1901).

² Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 358 (1920).

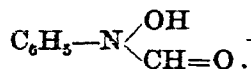
³ H. WINKLER: Diplomarbeit, Breslau, 1939.

von MEISENHEIMER auch dann zwanglos erklären, wenn dieselben durch Kondensation von Nitroso- und Hydroxylaminverbindung gebildet sind.

Außer durch die angegebenen Verbindungen bekannter Konstitution läßt sich Nitrobenzol in Gegenwart von Alkali auch noch durch organische Substanzen mit unbekannter oder nur teilweise bekannter Konstitution in Azoxybenzol überführen. In Patentschriften ist hierfür die Verwendung von Steinkohle, Holzkohle und Ruß¹, Cellulose oder Sägemehl² und Melasse³ beschrieben. Die Oxydation dieser Produkte muß eine ziemlich weitgehende sein, da nur die gleiche bis doppelte Gewichtsmenge vom angewandten Nitrobenzol zur Reduktion notwendig ist. Die Ausbeuten sind teilweise sehr gut.

In neuerer Zeit ist Eisenpentacarbonyl und Lauge zur Reduktion von Nitroverbindungen vorgeschlagen worden⁴. Daß dabei außer dem anorganischen Bestandteil desselben auch das Kohlenoxyd an der Reduktionswirkung beteiligt ist, geht aus der Tatsache hervor, daß man unter geeigneten Versuchsbedingungen bei der Reduktion von Nitrobenzol Diphenylharnstoff, ein Derivat der Kohlensäure, erhalten kann.

Auch aromatische Nitrosoverbindungen können unter dem Einfluß von Alkali stark oxydierend wirken. Unter dem Einfluß von Äthylalkohol und Kalilauge ergibt Nitrosobenzol nach BAMBERGER⁵ als Hauptprodukt ebenso wie Nitrobenzol Azoxybenzol, das in diesem Falle sicher durch Kondensation von Nitroso- und Hydroxylaminverbindung entstanden sein muß. Als Nebenprodukt, das jedoch in nicht unerheblicher Menge entsteht, wurde Formylphenylhydroxylamin isoliert:



Da eine Bildung desselben aus Ameisensäure und Phenylhydroxylamin in der alkalischen Lösung nicht denkbar ist, muß eine Kondensation mit einem anderen Oxydationsprodukt des Äthylalkohols stattgefunden haben, das noch nicht einem Abbau desselben bis zur Ameisensäure entsprach. BAMBERGER nimmt an, daß eine Kondensation zwischen Nitrosobenzol und Formaldehyd vorliegt.

A. HANTZSCH und M. LEHMANN⁶ beschreiben die Einwirkung von ätherischer Kaliumäthylatlösung auf aromatische Nitrosoverbindungen. Die Reaktion verläuft auch unter Null Grad fast momentan unter Bildung von Azoxyverbindungen. Als Oxydationsprodukt wurde Kaliumacetat isoliert.

Da die aromatischen Nitrosoverbindungen wesentlich reaktionsfähigere Oxydationsmittel sind als die Nitroverbindungen, lassen sich mit ihnen Umsetzungen unter weit milderen Bedingungen durchführen als mit den Nitroverbindungen. Bei der Umsetzung von Nitrosoverbindungen mit Äthylalkohol und Natriumhydroxyd unter schonendsten Versuchsbedingungen gelang es A. REISSERT⁷, die labilen Isoazoxyverbindungen zu fassen.

L. SPIEGEL und H. KAUFMANN⁸ geben an, daß Nitrosobenzol auch auf Piperidin oxydierend einwirkt. Bei niedrigerer Temperatur bildet sich Azoxybenzol, bei höherer Azobenzol. Bei dem gänzlichen Fehlen weiterer Angaben läßt es sich jedoch nicht sicher entscheiden, ob das Piperidin tatsächlich als Reduktionsmittel gewirkt hat oder ob es vielleicht die Disproportionierung des Nitrosobenzols in ähnlicher Weise katalysiert wie wässrige Lauge.

¹ DRP. 210806, Friedlaender 9, 115.

³ DRP. 228722, Friedlaender 10, 124.

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 732 (1902).

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 905 (1902).

⁷ Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 1364 (1909).

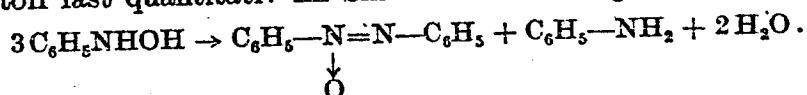
⁸ Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 680 (1908).

² DRP. 225245, Friedlaender 9, 1180.

⁴ DRP. 441179, Friedlaender 15, 351.

BAMBERGER¹ stellte fest, daß Nitrosobenzol unter dem Einfluß von wässerigem Alkali eine Disproportionierung erleidet, bei der als Hauptprodukt durch Reduktion und nachfolgende Kondensation Azoxybenzol und durch Oxydation Nitrobenzol entsteht. Als weitere Reduktionsprodukte entstehen das dem Azoxybenzol isomere o-Oxyazobenzol, weiterhin in sehr geringer Menge o- und p-Aminophenol und Anilin. Als weiteres Oxydationsprodukt ist das p-Nitrosophenol bemerkenswert; sowohl bei der Bildung des o-Oxyazobenzols wie auch bei der Bildung des Nitrosophenols hat ein oxydativer Angriff auf ein aromatisch gebundenes Wasserstoffatom stattgefunden, an dessen Stelle eine Hydroxylgruppe getreten ist.

Auch auf Phenylhydroxylamin wirkt nach BAMBERGER und BRADY² wässrige Lauge unter Disproportionierung ein. Die Umsetzung erfolgt bei Ausschluß von Sauerstoff fast quantitativ im Sinne der Gleichung:



Aus 6 g Phenylhydroxylamin wurden nach halbjährigem Stehen mit 5proz. wässriger Natronlauge 3,5 g Azoxybenzol und 1,5 g Anilin erhalten, statt der berechneten 3,63 g und 1,7 g. Mit 25proz. Lauge ist die Umsetzung schon nach 3 Wochen beendet, was als deutlicher Beweis für die katalytische Wirkung des Alkalis angesehen werden muß.

Während die Wasserstoffatome der Methylgruppe des unsubstituierten Toluols auf aromatische Nitroverbindungen nicht reduzierend wirken, werden sie durch Einführung von o- und p-ständigen Nitrogruppen in den Benzolkern derart aktiviert, daß durch sie eine Reduktion gerade dieser Nitrogruppen stattfinden kann. In der Literatur sind diese Umsetzungen, bei denen die Nitrogruppe und die Methylgruppe des Nitrotoluols gleichzeitig in Reaktion treten, meist als *intramolekulare* Oxydoreduktionen formuliert. Für diese Auffassung beweisende experimentelle Resultate gibt es allerdings bisher nicht, vielmehr lassen sich fast sämtliche Reaktionen auch ebensogut unter der Annahme eines *intermolekularen* Verlaufs formulieren. Daher erscheint eine Trennung der hier aufgeführten Arbeiten nach diesem Gesichtspunkte nicht zweckmäßig.

KLINGER³ reduzierte p-Nitrotoluol unter Versuchsbedingungen, die sonst zur Bildung einer Azoxyverbindung führen, nämlich mit Methylat in methylalkoholischer Lösung. Er erhielt dabei jedoch nicht Azoxytoluol, sondern ein amorphes Produkt, das bei weiterer Reduktion neben p-Toluidin eine Base mit 14 Kohlenstoffatomen und 2 Stickstoffatomen ergab. BENDER und SCHULZ⁴ untersuchten den Verlauf der Reduktion von p-Nitrotoluol-o-sulfonsäure (I) mit Zinkstaub und wässriger Lauge. Neben dem erwarteten Reduktionsprodukt, der Azo-toluoldisulfonsäure, wurde ein amorphes, gelbes Produkt erhalten, dessen Menge mit steigender Temperatur zunahm. Ausschließlich wurde dasselbe erhalten, wenn erst die Lauge allein zur Einwirkung kam, wodurch ein schwerlösliches braunrotes Kondensationsprodukt gebildet wird, und dann erst der Zinkstaub, der unter Reduktion des Alkalikondensationsproduktes das oben beschriebene Produkt bildet. Die Konstitution desselben wurde in folgender Weise aufgeklärt: Durch energische Reduktion wurde eine Aminosulfonsäure erhalten, aus der die Amino- und Sulfonsäuregruppen unter gleichzeitiger Reduktion nach den hierfür üblichen Verfahren eliminiert werden. Der so erhaltene Kohlen-

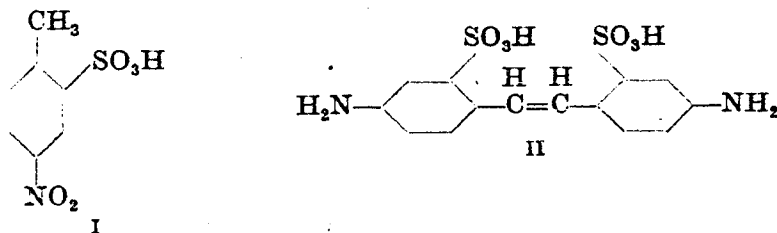
¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 1939 (1900).

² Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 272 (1900).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 943 (1883).

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 3237 (1886).

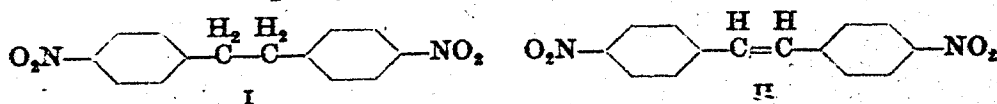
wasserstoff erwies sich als Stilben; die bei der energischen Reduktion isolierte Aminosulfonsäure hätte daher die Konstitution einer Diaminostilben-disulfonsäure (II):



In analoger Weise wurde das Einwirkungsprodukt von alkoholischer Natronlauge auf p-Nitrotoluol zum Stilben abgebaut.

Da die durch die Analyse ermittelte Elementarzusammensetzung der Kondensationsprodukte von p-Nitrotoluol oder dessen Sulfonsäure im allgemeinen mit den Werten für Azoxystilben übereinstimmen, hat man dieselben in dieser Weise formuliert. Diese Formulierung ist auch noch in neuere Handbücher übernommen worden; aus sterischen Gründen ist dieselbe jedoch abzulehnen. Es handelt sich offensichtlich um mehr oder weniger polymerisierte Produkte, bei denen die Benzolkerne abwechselnd durch Äthylenreste und durch Azoxygruppen verknüpft sind. Je nach den Versuchsbedingungen bildet sich eine längere oder kürzere Kette aus; als Endgruppe kann entweder eine unversehrte Methylgruppe oder eine unversehrte Nitrogruppe oder eine durch Reduktion entstandene Aminogruppe vorliegen. Da unter wenig geänderten Reduktionsbedingungen die Azoxygruppen in Azogruppen übergehen können, ergibt sich eine außerordentliche Variationsfähigkeit bei der Darstellung dieser Kondensationsprodukte. Man hat davon Gebrauch gemacht zur Herstellung einer Reihe von direkt ziehenden Farbstoffen, die hauptsächlich unter dem Namen Sonnen-gelb und Mikadoorange in den Handel kamen. Die diesbezüglichen Patentschriften¹ interessieren nicht nur durch die Angabe, daß sich aus p-Nitrotoluol o-Sulfonsäure, je nach den Versuchsbedingungen, gelbe, orange oder braune Farbstoffe herstellen lassen, sondern auch durch die außerordentlich große Anzahl organischer Substanzen, die zur Reduktion des Nitrotoluols in alkalischer Lösung herangezogen werden können. Es sind erwähnt: Methylalkohol, Äthylalkohol, Glycerin, Resorcin, Hydrochinon, Orcin, Naphthol, Dioxynaphthalin, Pyrogallol, Resorcylsäure, Oxynaphthosäure, Gallussäure, Tannin und gerbstoffhaltige Substanzen, Oxychinolincarbonsäure, Dioxynaphthalinsulfonsäure und in einem Zusatzpatent: Lävulinsäure, xanthogensaure Salze, Aminophenol, Oxydiphenylamin, Oxynaphthylamin und Kohlehydrate, z. B. Stärke, Zucker und Dextrin. Durch größeren oder geringeren Zusatz der oxydierbaren Substanzen lassen sich die Farbstoffe vielfach nuancieren.

Daß die Reaktion tatsächlich nicht intramolekular, sondern *intermolekular* verläuft, geht aus der Tatsache hervor, daß man nach O. FISCHER und E. HEPP² als Zwischenprodukte der Einwirkung von methylalkoholischer Natronlauge auf p-Nitrotoluol Dinitrodiphenyläthan (I) und Dinitrostilben (II) fassen kann.



Das so erhaltene Dinitrostilben reagiert mit Methylat unter Bildung der üblichen Kondensationsprodukte weiter. Auch aus p-Nitrotoluol-o-sulfonsäure läßt sich

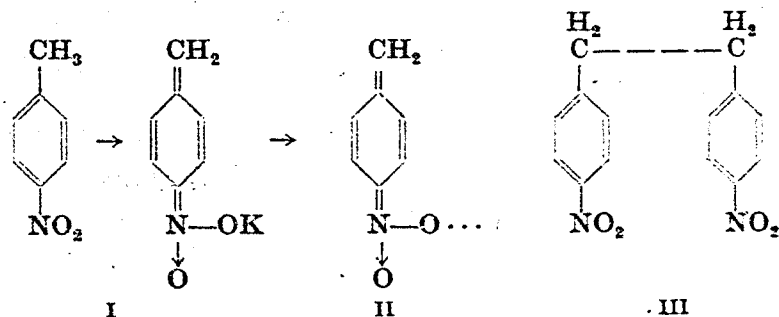
¹ DRP. 46252, Friedlaender 2, 373; DRP. 48528, Friedlaender 2, 374.

² Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 2231 (1893).

Dinitrostilben-disulfonsäure¹ darstellen, wenn man mit viel konz. Natronlauge bei möglichst tiefer Temperatur arbeitet.

In ganz anderer Weise läßt sich p-Nitrotoluol in alkalischer Lösung umsetzen, wenn man als Reduktionsmittel Schwefel verwendet². Die Methylgruppe wird ebenfalls unter Oxydation angegriffen, jedoch bildet sich kein dimolekulares Produkt, sondern p-Aminobenzaldehyd; daneben in geringer Menge p-Toluidin. Derivate des p-Nitrotoluols reagieren in derselben Weise. Bei der p-Nitrotoluol-sulfonsäure läßt sich diese Reaktion auch unter dem Einfluß konz. Schwefelsäure mit Schwefel als Reduktionsmittel durchführen.

Zur Erklärung dieser und weiterer damit im Zusammenhang stehender Vorgänge läßt sich folgende Formulierung geben: Das Nitrotoluol reagiert mit der Lauge bzw. dem Alkoholat in der Weise, daß sich unter Übergang der Nitrogruppe in die Aciform ein chinoides System ausbildet (I). Die so erhaltene Verbindung hat salzartigen Charakter. Das Anion dieser Verbindung unterliegt nun der Oxydation. Da man den Vorgang der Oxydation außer in der früher angegebenen Weise auch als Wegnahme negativer Ladungen definieren kann, würde bei der Oxydation des oben beschriebenen Anions ein Radikal (II) entstehen, das sich leicht dimerisiert und dabei in Dinitrodiphenyläthan (III) übergeht. Dieses kann nach einem analogen Reaktionsmechanismus in Dinitrostilben übergehen. Ist Schwefel zugegen, so wird dieser in irgendeiner Weise mit dem Radikal in Reaktion treten und so dessen direkte Dimerisierung verhindern. Der Abbau dieses Einwirkungsproduktes zum Aminobenzaldehyd erfolgt dann über eine Thioverbindung, die in Gegenwart des starken Alkalis Hydrolyse erleidet.



Die Bildung salzartiger Verbindungen mit chinoider Struktur kann außer beim p-Nitrotoluol auch noch bei der o-Verbindung, nicht dagegen in der m-Reihe erfolgen. In Übereinstimmung damit ist die Tatsache, daß das m-Nitrotoluol Oxydoreduktionen, bei denen die Methylgruppe in Mitleidenschaft gezogen wird, nicht erleidet. Die Umsetzung der o-Nitroverbindungen führt zwar zu Produkten, die sich in ihrem Aufbau von denjenigen der p-Reihe unterscheiden, jedoch liegt ihrer Bildung ein prinzipiell gleicher Reaktionsmechanismus zugrunde.

Auch Derivate des p-Nitrotoluols, die in der Methylgruppe substituiert sind, können in ähnlicher Weise Oxydoreduktionen unterworfen werden wie das Nitrotoluol selbst. So geht Nitrobenzylanilin unter der Einwirkung von Schwefelalkalien in Aminobenzylidenanilin über³. In gleicher Weise erleiden die Ester und Aryläther des Nitrobenzylalkohols unter dem katalytischen Einfluß von Alkali in Gegenwart von Schwefel eine Oxydoreduktion unter Bildung des entsprechenden freien Aminobenzaldehyds⁴.

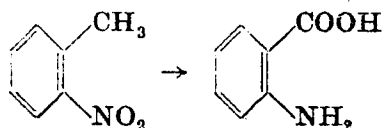
¹ DRP. 79241, Friedlaender 8, 809.

² DRP. 86847, Friedlaender 4, 136.

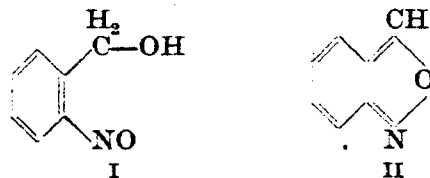
³ DRP. 99542, Friedlaender 5, 112.

⁴ DRP. 106509, Friedlaender 5, 114.

Wenn man *o*-Nitrotoluol mit Lauge ohne Anwesenheit eines Reduktionsmittels behandelt, so entsteht nicht, wie bei der entsprechenden *p*-Verbindung, ein Kondensationsprodukt, sondern Anthranilsäure¹.



Jedoch ist diese Umsetzung an gewisse Versuchsbedingungen gebunden, da Alkali in fester Form oder konzentriert wässriger Lösung in äußerst stürmischer Weise unter Bildung von Nebenprodukten einwirkt, während mit stark verdünnten Alkalilösungen eine Umsetzung kaum zu erzielen ist. Auch bei der Anwendung alkoholischer Lauge entsteht außer *o*-Azoxytoluol Anthranilsäure, um so mehr, je konzentrierter das Alkali ist. Als Nebenprodukte werden hierbei Azoxy- und Azobenzoessäure erhalten. Unter geeigneten Versuchsbedingungen kann man bei Umsetzung von *o*-Nitrotoluol mit wässriger Lauge als Zwischenprodukt der zur Anthranilsäure führenden Reaktion *o*-Nitrosobenzylalkohol (I) und Anthranil (II) isolieren².



Die Bildung des letzteren dürfte ein Beweis dafür sein, daß bei der Umwandlung des Nitrotoluols in Anthranilsäure Zwischenprodukte von chinoider Struktur beteiligt sind³.

Wesentlich komplizierter verläuft die Umsetzung von Nitrobenzylalkohol mit wässriger Lauge ohne Zusatz eines Reduktionsmittels, die M. P. CARRÉ⁴ untersucht hat. Neben wenig *o*-Nitro- und *o*-Aminobenzaldehyd und anderen Nebenprodukten entstehen als Hauptprodukte Anthranilsäure und Azobenzoessäure.

Die Umsetzung der Nitrobenzaldehyde mit wässriger Lauge, die J. MAIER⁵ untersucht hat, verläuft in einer Weise, die für den Mechanismus intermolekularer Oxydoreduktionen sehr charakteristisch ist. Mit verdünnter Lauge reagieren dieselben unter Disproportionierung, indem Nitrobenzylalkohol und Nitrobenzoessäure gebildet wird. Verwendet man stärkere Lauge, so tritt zuerst ebenfalls Disproportionierung ein, jedoch wirkt dann die primäre Alkoholgruppe des Nitrobenzylalkohols als Reduktionsmittel für die Nitrogruppe, wobei sich Azobenzoessäure bildet. Die beiden nacheinander ablaufenden Reaktionen lassen sich hierbei gut beobachten.

Beim Übergießen von *o*-Nitrobenzaldehyd mit der doppelten Menge 35proz. Natronlauge erstarrt das Gemisch unter schwacher Erwärmung bald zu einem Brei unter Bildung von *o*-nitrobenzoesaurem Natrium und *o*-Nitrobenzylalkohol. Nach einigen Minuten beginnt dann eine überaus heftige Reaktion, wobei die Temperatur auf etwa 125° steigt, die nach 1—2 Minuten beendet ist.

Man erhält also bei der Umsetzung der Nitrobenzaldehyde mit starker wässriger Lauge Nitrobenzoessäure neben Azobenzoessäure. Bei dieser Umsetzung nimmt die *m*-Verbindung keine Ausnahmestellung ein. Es handelt sich bei der Bildung der Azobenzoessäure nicht um eine intramolekulare Oxydo-

¹ DRP. 114893, Friedlaender 6, 149.

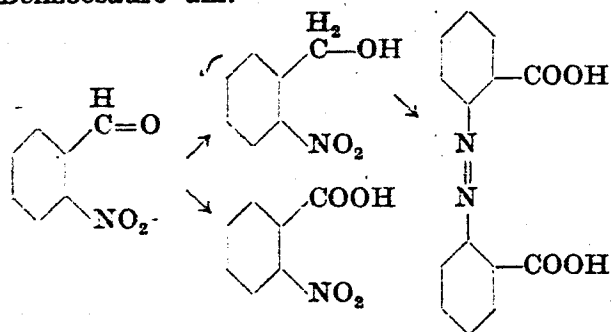
² DRP. 194811, Friedlaender 9, 165.

³ Vgl. ferner G. LOCK: Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 1577 (1940).

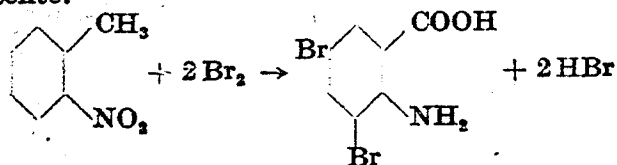
⁴ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 140, 563 (1905).

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 4132 (1901).

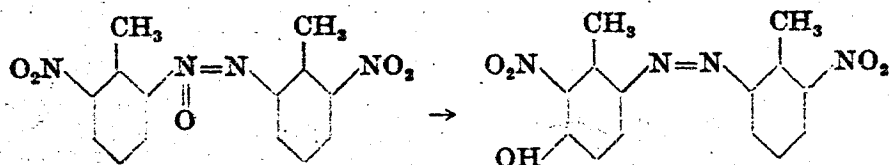
reduktion, vielmehr verläuft die Umsetzung intermolekular; denn Nitrobenzoesäure setzt auch sich mit nichtnitriertem Benzylalkohol unter Bildung von Azobenzoensäure und Benzoesäure um.



Beim *o*-Nitrotoluol löst bemerkenswerterweise auch die Einwirkung von Brom eine inter- bzw. intramolekulare Oxydoreduktion aus. C. WACHENDORF¹ behandelte *o*-Nitrotoluol mit Brom unter Bedingungen, unter denen sich aus *p*- und *m*-Nitrotoluol die Nitrobenzalbromide darstellen ließen. Er fand hierbei, daß Substitution der Wasserstoffatome im Benzolkern unter Bildung einer alkalilöslichen Verbindung erfolgt. Jedoch erkannte erst GREIFF², daß sich hierbei Dibrom-anthranilsäure bildet, deren Konstitution dann FRIEDLAENDER³ endgültig sicherstellte.



Unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure kann auch die sonst reaktions-träge Azoxygruppe zum Oxydationsmittel werden. So geht nach A. HEUMANN und H. WEIL⁴ *p*- und *m*-Azoxybenzaldehyd unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure in die entsprechende Azobenzoensäure über. Auch aromatisch gebundene Wasserstoffatome können, wenn sie durch die Einführung irgendwelcher Substituenten genügend reaktionsfähig geworden sind, unter dem Einfluß von Azoxygruppen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure durch Hydroxylgruppen substituiert werden. Nach H. BRAND und K. ZÖLLNER⁵ bildet sich aus *m*-Dinitrodimethyl-azoxybenzol unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure schon bei Wasserbadtemperatur *m*-Dinitro-*o*-dimethyl-*p*-oxyazobenzol.



Die Einführung einer Hydroxylgruppe an Stelle eines aromatisch gebundenen Wasserstoffatoms kann auch durch Nitrogruppen unter dem katalytischen Einfluß von Alkalihydroxyden bewirkt werden. Nach A. WOHL⁶ entstehen aus aromatischen Nitroverbindungen unter dem Einfluß von Kalium- bzw. Natriumhydroxyd unter völligem Feuchtigkeitsausschluß Nitrophenole, in denen

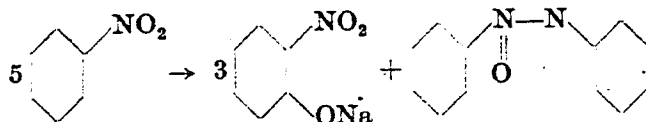
¹ Liebigs Ann. Chem. 185, 281 (1877). ³ Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 288 (1880).

² Mh. Chem. 28, 987 (1907). ⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 3469 (1903).

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 3325 (1907).

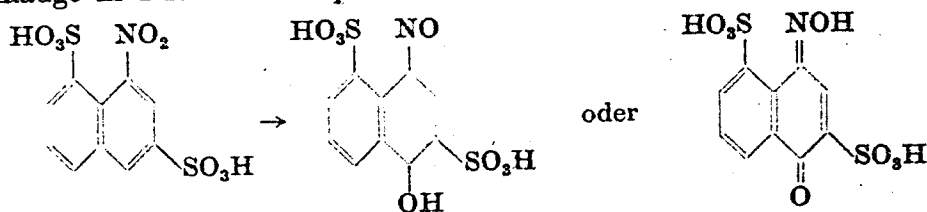
⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 3485 (1899); 34, 2444 Anm. 2 (1901); DRP. 116790, Friedlaender 6, 113.

sich die Hydroxylgruppe in o-Stellung zur Nitrogruppe befindet. Ein Teil der Nitroverbindung wird zur Azoxyverbindung reduziert; beispielsweise wurden aus 5 Mol Nitrobenzol 3 Mol o-Nitrophenol und 1 Mol Azoxybenzol erhalten:



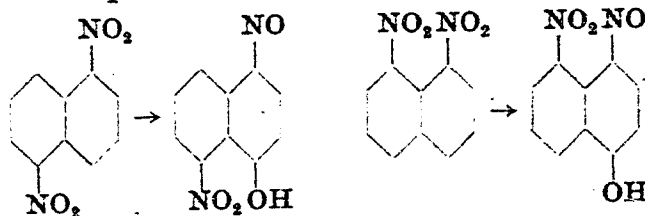
Vermutlich lagert sich der Nitrokohlenwasserstoff primär zum Nitrosophenol um, das dann durch die überschüssige Nitroverbindung zum Nitrophenol oxydiert wird, wobei diese in Azoxyverbindung übergeht.

Bei einigen aromatischen Nitroverbindungen gelingt es die Umlagerung zu den entsprechenden Nitrosophenolen auch mit Lösungen von Alkalihydroxyden unter Bedingungen durchzuführen, bei denen die Nitrosophenole bzw. die Chinonoxime nicht weiter verändert werden. FRIEDLAENDER¹ stellte fest, daß sich die 1-Nitronaphthalin-3,8-disulfonsäure unter dem Einfluß kochender konz. Natronlauge in 1-Nitroso-4-naphthol-3,8-disulfonsäure umlagert.



Mit anderen Nitronaphthalin-di-sulfonsäuren konnte jedoch eine derartige Umlagerung nicht durchgeführt werden.

Dagegen lassen sich 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin nach C. GRAEBE² unter dem Einfluß von rauchender Schwefelsäure in die entsprechenden Nitronitrosophthalole bzw. Nitronaphthochinonoxime umlagern.



Diese Umlagerungen haben bei der Darstellung von Naphthazarin technisches Interesse.

Der Mechanismus derartiger Umlagerungen ist eingehend von J. MEISENHEIMER³ untersucht worden. Er fand, daß sich 9-Nitroanthracen unter dem Einfluß alkoholischer Kalilauge in Anthrachinonoxim umlagert. Es gelang ihm, bei dieser Umlagerung eine Reihe von Zwischenprodukten zu isolieren, wodurch der Reaktionsmechanismus vollständig aufgeklärt wurde. In der ersten Phase der Reaktion addiert sich ein Molekül Alkalialkoholat an das Nitroanthracen (I). Dieses Additionsprodukt spaltet ein Molekül Alkalihydroxyd ab und geht dabei in 9-Nitroso-10-alkoxyanthracen über (II). Obwohl dasselbe nicht isoliert werden konnte, kann seine Bildung als sichergestellt gelten, da bei der analogen Umsetzung des α -Nitronaphthalins 1-Nitroso-4-alkoxynaphthalin isoliert werden konnte⁴. Die Nitroalkoxyverbindung lagert nun wiederum ein Molekül Alkaliol an unter Bildung eines Chinonoxim-acetals (III). Dieses wird unter dem

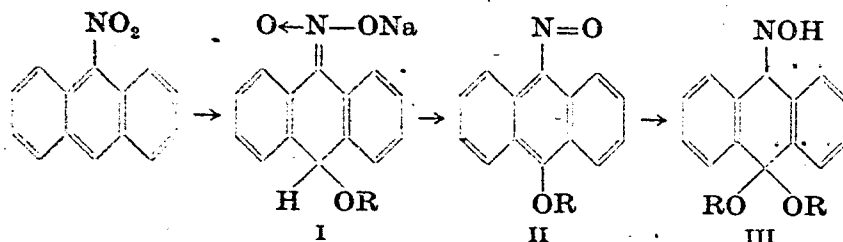
¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 1535 (1895).

² Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 2876 (1899).

³ Liebigs Ann. Chem. 328, 205 (1902).

⁴ Liebigs Ann. Chem. 355, 249 (1907).

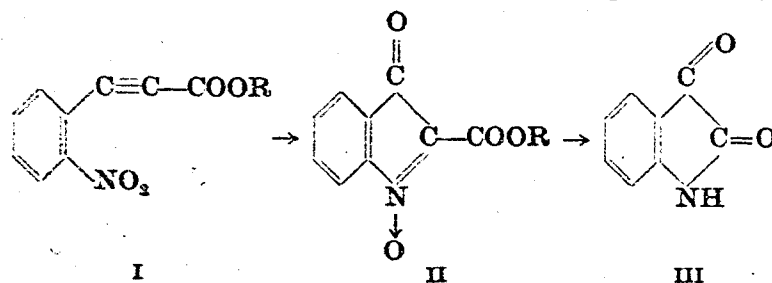
Einfluß von Säuren zum Chinonoxim gespalten. Wenn die p-Stellung zur Nitrogruppe besetzt ist, kann die Umlagerung auch unter Bildung eines o-Nitroso-phenols bzw. o-Chinonoxims erfolgen, beispielsweise beim β -Nitronaphthalin¹ und 9-Nitrophenanthren.



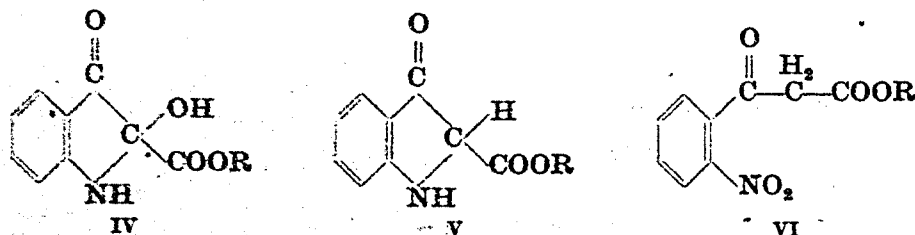
Aromatische Hydroxylaminverbindungen lassen sich unter dem Einfluß von Säuren in Aminophenole umlagern. Diese Reaktion kann auch als intramolekulare Oxydoreduktion aufgefaßt werden. Im Rahmen dieses Handbuches wird sie im Kapitel „Umlagerungen“ behandelt.

Bei denjenigen *Indigosynthesen*, die sich auf dem o-Nitrobenzaldehyd aufbauen, ist der Mechanismus der Oxydoreduktion aromatischer Nitroverbindungen sehr eingehend untersucht. Die erste wichtige diesbezügliche Beobachtung betraf die o-Nitrophenylpropionsäure. BAEYER² stellte fest, daß sich in einer Lösung derselben in überschüssiger wässriger Lauge beim Erhitzen Isatin in einer Menge bis zu 86% d. Th. bildet. Setzt man bei dieser Umsetzung ein Reduktionsmittel, z. B. eine organische Substanz, wie Traubenzucker, zu, die in Gegenwart von Lauge reduzierend wirken kann, so bildet sich Indigo in einer Ausbeute von 60% d. Th.

Durch Isolierung einer Reihe von Zwischenprodukten ist der Mechanismus dieser Reaktion weitgehend aufgeklärt. Zur Darstellung dieser Zwischenprodukte bedient man sich mit Vorteil des Esters der Nitrophenyl-propionsäure (I). Dieser läßt sich mit Hilfe von konz. Schwefelsäure in Isatogensäure-ester (II) umwandeln³, der bei seiner Verseifung und Decarboxylierung in Isatin (III) übergeht.



Durch Reduktionsmittel wird er in Indoxanthinsäure-ester (IV) und weiter in Indoxylsäure-ester (V) übergeführt⁴:



¹ Ber. dtzsch. chem. Ges. 36, 4164 (1903).

² Ber. dtzsch. chem. Ges. 13, 2254 (1880); DRP. 11857, Friedlaender 1, 127; DRP. 15516, Friedlaender 1, 133.

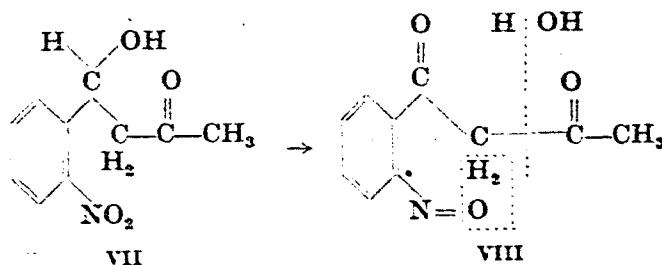
³ Ber. dtzsch. chem. Ges. 14, 1741 (1881); DRP. 17656, Friedlaender 1, 134.

⁴ Ber. dtzsch. chem. Ges. 15, 780 (1882).

Aus dem Indoxanthinsäure-ester kann durch Verseifung Decarboxylierung und Kondensation direkt Indigo entstehen; auch aus einem Molekül Indoxylsäure-ester und einem Mol Isatogensäure-ester kann sich auf dieselbe Weise Indigo neben Indirubin bilden. Auch aus Dinitrodiphenyl-diacetylen bildet sich unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure Diisatogen, das durch Reduktionsmittel in Indigo übergeführt wird¹.

Es ist wahrscheinlich, daß die Bildung des Isatogensäure-esters nicht durch direkte Addition der Nitrogruppe an die dreifache Bindung erfolgt. Vielmehr dürfte sich zuerst Wasser addieren unter Bildung von o-Nitrobenzoyl-essigester (VI), der dann unter Wasserabspaltung in Isatogensäure-ester übergeht. Die Bildung des ersteren aus Nitrophenylpropionsäure-ester erfolgt nicht nur unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure, sondern nach P. PREIFFER² auch durch die katalytische Einwirkung von Pyridin. Auch hierbei muß man als Zwischenprodukt o-Nitrobenzoyl-essigester annehmen, da der Ringschluß zum Indolderivat ausbleibt, wenn man durch geeignete Substitution die Anlagerung von Wasser erschwert.

Einen etwas anderen Verlauf der intramolekularen Oxydoreduktion nimmt diejenige Indigosynthese, die vom sogenannten o-Nitrophenyl-milchsäure-keton, dem 1-Nitrophenyl-1-oxy-3-keto-butan (VII), ausgeht³. Obwohl sich Zwischenprodukte bisher nicht isolieren ließen, darf man wohl mit Recht annehmen, daß der Reaktionsablauf der folgende ist: Unter dem katalytischen Einfluß von Alkalien wird die Hydroxylgruppe des o-Nitrophenylmilchsäure-ketons zur Keto-Gruppe oxydiert, während die Nitrogruppe zur Nitrosogruppe reduziert wird (VIII). Darauf spaltet sich zwischen der reaktionsfähigen Methylengruppe des so gebildeten Diketons und der Nitrosogruppe Wasser ab; gleichzeitig wird ein Molekül Essigsäure abgespalten. Das dabei entstehende Produkt dimerisiert sich zum Indigo:



In ähnlicher Weise verläuft die Reaktion, wenn man von der o-Nitrocinnamoyl-ameisensäure ausgeht⁴. Hier besteht jedoch die erste Stufe der Reaktion in einer Addition von Wasser an die Doppelbindung. Die dabei gebildete Hydroxylgruppe wird dann durch die oxydierende Wirkung der Nitrogruppe zur Keto-Gruppe oxydiert. Der weitere Verlauf der Reaktion ist analog dem beim o-Nitrophenylmilchsäureketon besprochenen, wobei sich an Stelle von Essigsäure Oxalsäure abspaltet. Während im Falle der o-Nitrocinnamoyl-ameisensäure die Wasseranlagerung leicht gelingt, ist sie beim o-Nitrozimtaldehyd und dem o-Nitrobenzal-aceton nur schwierig durchzuführen. Dementsprechend sind diese Verbindungen zur Indigosynthese auch nicht geeignet, da offensichtlich der oxydative Angriff der Nitrogruppe auf die Kohlenstoffdoppelbindung nicht so leicht erfolgt, wie auf die alkoholische Hydroxylgruppe.

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 50 (1882); DRP. 19266, Friedlaender 1, 136.

² Liebigs Ann. Chem. 411, 87, 99 (1926).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 2856 (1882); DRP. 19768, Friedlaender 1, 140.

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 2856 (1882).

Während bei den bisher beschriebenen Reaktionen, soweit sich die oxydierende und die reduzierende Komponente in verschiedenen Molekülen befanden, meist die Umwandlungsprodukte der Nitroverbindungen das beabsichtigte Reaktionsprodukt darstellten und die Oxydationsprodukte der als Reduktionsmittel zugesetzten organischen Substanzen wenig Beachtung fanden, haben sich in neuerer Zeit Verfahren entwickeln lassen, bei denen aromatische Nitroverbindungen als wertvolle Oxydationsmittel von charakteristischer Spezifität dienen. Hierbei bildet also das Oxydationsprodukt das Hauptprodukt der Reaktion, während die Reduktionsprodukte der Nitroverbindungen wenig untersucht, häufig gar nicht bekannt sind.

Eine der bekanntesten dieser Oxydationen ist die Darstellung von *Vanillin* aus *Isoeugenol* mit Hilfe von Nitrobenzol und Alkali als Katalysator.

Die Reaktion ist schon vor ziemlich langer Zeit entdeckt, jedoch erst verhältnismäßig spät bekannt geworden. A. ELLMER und Mitarbeiter¹ schreiben darüber:

„Von großer technischer Bedeutung wurde ein Verfahren, das 1901 von A. BISCHLER in der Ciba aufgefunden wurde. Es beruht auf der sehr interessanten Beobachtung, daß eine alkalische Lösung von *Isoeugenol* durch Nitrobenzol oder andere Nitrokörper zu *Vanillin* oxydiert wird, wobei Essigsäure und Anilin entsteht. Die technische Durchführung erfolgt derart, daß *Eugenol* in verdünnter Natronlauge gelöst und unter Druck auf 160° erhitzt wird. Zu der so erhaltenen Lösung von *Isoeugenol*-Natrium läßt man unter Druck 1 Mol Nitrobenzol langsam zufließen. Nach erfolgter Umsetzung wird das gebildete Anilin und Spuren von Azobenzol abgeblasen und aus der alkalischen Lösung das *Vanillin* mit Säuren abgeschieden. Die Ausbeute beträgt über 80 % d. Th. Das Verfahren wurde lange Jahre als Geheimmverfahren in großem Maßstab durchgeführt und dann durch Indiskretion in weiteren Kreisen bekannt.“

Im Anschluß an dieses so bekannt gewordene Verfahren entwickelte sich dann eine umfangreiche Patentliteratur. Ein Teil der Patente bringt nichts, was der Erwähnung wert wäre, während in anderen versucht wird, die Bedingungen der Temperatur und Konzentration zu variieren hauptsächlich zu dem Zweck, die Druckapparatur zu umgehen. Da sich jedoch die Reaktionstemperatur nicht ohne weiteres herabsetzen läßt, muß man sehr hohe Alkalikonzentrationen anwenden, um ohne Anwendung von Druck die notwendige Temperatur zu erreichen. Da man aber die Alkalimenge infolge der damit verbundenen Kosten nicht ohne weiteres heraufsetzen kann, ist das Reaktionsgemisch infolge der zu geringen Lösungsmittelmenge nicht mehr in der Lage, den notwendigen Temperatureausgleich für die frei werdende Reaktionswärme zu schaffen. Dies hat zur Folge, daß die Umsetzung in äußerst stürmischer Weise verlaufen kann. In einer Reihe von Patentschriften werden Versuche beschrieben, die Reaktion durch irgendwelche Zusätze zu mildern. Zum Beispiel wird ein Zusatz von Anilin oder *o*-Toluidin empfohlen²; weiter wird der eigentlichen Nitrobenzol-Oxydation, bei der man mit einem Überschuß von Nitrobenzol arbeiten soll, eine Oxydation mit Azobenzol vorangeschickt³. Auch Ersatz des Nitrobenzols durch seine Homologen wird verschiedentlich empfohlen; weiter werden zu der sehr konzentriert alkalischen Lösung feste Zusätze, wie Natriumcarbonat, Natriumsulfat und Talkum, empfohlen⁴. Die Reaktion soll auch in der Weise durchführbar sein, daß man die Konzentration der wässrig alkalischen Lösung während der Reak-

¹ ULLMANN: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 8, S. 817.

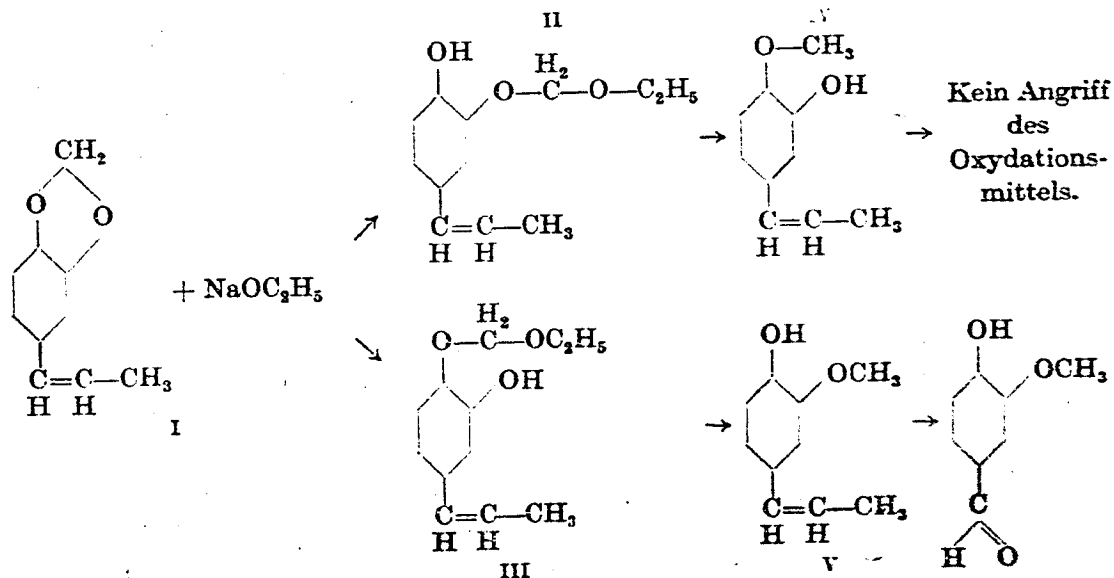
² Chem. Zbl. 1928 I, 2208; ebenda 1929 I, 3036; F. P. 626686.

³ Chem. Zbl. 1935 I, 2088; E. P. 417072.

⁴ Chem. Zbl. 1935 II, 1963; Schwed. P. 82886.

tion durch Verdampfen von Wasser steigert, wodurch eine entsprechende Temperaturerhöhung eintritt¹.

Ein wichtiger und interessanter weiterer Gesichtspunkt ergab sich bei den zum Vanillin führenden Oxydationsverfahren, als man Isosafrol (I) als Ausgangsmaterial verwendete. Das Verfahren arbeitet in der Weise, daß der Acetalring durch Einwirkung von Alkoholat gesprengt wird, wobei eine phenolische Hydroxylgruppe entsteht, während die halbseitig in Freiheit gesetzte Aldehydgruppe mit dem Alkohol unter Bildung eines gemischten Acetals reagiert. Hierbei entstehen die beiden möglichen Reaktionsprodukte nebeneinander (II, III).



Hierauf wird methyliert und die Acetalgruppe abgespalten. Dabei entstehen nebeneinander Isoeugenol (V) und Isochavibetol (IV), falls man die beiden strukturisomeren Verbindungen nicht schon früher getrennt hat. Anfänglich wurden dieselben nach irgendeinem Krystallisationsverfahren getrennt. Es wurde jedoch bald die wichtige Beobachtung gemacht, daß sich aromatische Verbindungen mit einer freien phenolischen Hydroxylgruppe, die eine Propenylgruppe in m-Stellung zu derselben enthalten, mit Hilfe aromatischer Nitroverbindungen nur bei höheren Temperaturen zu den entsprechenden Aldehyden oxydieren lassen als diejenigen, die die Propenylgruppe in p-Stellung haben². Mit anderen Worten: Man kann ein Gemisch von Isoeugenol und Isochavibetol in alkalischer Lösung mit Hilfe aromatischer Nitroverbindungen in der Weise oxydieren, daß nur Isoeugenol unter Vanillinbildung angegriffen wird, während das Isochavibetol unverändert aus der Reaktion hervorgeht. Das Vanillin läßt sich aus dem Reaktionsgemisch als Bisulfitverbindung leicht abtrennen.

Man kann dieses selektive Oxydationsverfahren auch auf das Gemisch der beiden (Äthoxy-methoxy)-oxy-propenylbenzole anwenden, das man bei der Behandlung des Safrols mit Äthylat erhält³, wobei wiederum nur diejenige Verbindung angegriffen wird, die in p-Stellung eine freie Hydroxylgruppe hat. Da dies jedoch diejenige Verbindung ist, aus der sich Vanillin nicht ohne weiteres

¹ Chem. Zbl. 1936 I, 180; Schweiz. P. 175 671.

² Chem. Zbl. 1930 II, 2305; Engl. P. 290 649. — Chem. Zbl. 1931 II, 1349; Amer. P. 1792 717.

³ Chem. Zbl. 1931 II, 1349; Amer. P. 1792 716.

darstellen läßt, dürfte diesem Verfahren eine praktische Bedeutung nicht zukommen.

Wenn bei allen diesen Verfahren trotz der energischen Reaktionsbedingungen die Oxydation der Propenylgruppe nicht über die Aldehydstufe hinausgeht, so muß das als ein weiterer Beweis dafür angesehen werden, daß die Oxydation mit aromatischen Nitroverbindungen bei der Aldehydstufe halt macht. Wenn bei der Oxydation des Benzylalkohols doch Benzoesäure gebildet wird, so ist dies auf eine Disproportionierung des primär entstandenen Benzaldehyds zurückzuführen. Da aromatische Oxyaldehyde, wie z. B. das Vanillin, keine Disproportionierung erleiden, werden sie als solche isoliert.

Neben den Verfahren, die geeignet vorbehandelte Naturprodukte der Oxydation mit aromatischen Nitroverbindungen unterwerfen, um Vanillin darzustellen, gibt es auch einige Verfahren, nach denen durch eine ähnlich geleitete Oxydation synthetischer Produkte Vanillin erhalten wird. Nach HENRY O. MOTTERN¹ wird Oxymethoxyacetophenon durch Oxydation mit Nitrobenzol in Oxymethoxy-phenylglyoxylsäure übergeführt, die sich zu Vanillin decarboxylieren läßt.

P. P. SCHÖBYGIN und K. J. BOGATSCHewa² bestreiten allerdings die Durchführbarkeit der Oxydation nach den Angaben MOTTERNS. Ein weiteres Patent³ beschreibt die Darstellung aromatischer Oxyaldehyde durch die Oxydation der leicht zugänglichen Kondensationsprodukte aus Phenol und Chloral, der Oxyphenyl-trichloräthanole, mit Nitrobenzol und wässriger Lauge. Hierbei wird die Hydroxylgruppe zur Ketogruppe oxydiert, während gleichzeitig die drei Chloratome hydrolytisch abgespalten werden. Die so entstandene α -Ketosäure verliert Kohlendioxyd und geht dabei in den Aldehyd über.

In verschiedenen Patenten ist ein Zusatz von katalytisch wirkenden Schwermetallhydroxyden zu dem Gemisch von aromatischen Nitroverbindungen und wässriger Lauge beschrieben, z. B. ein Zusatz von Eisen- und Kupfersulfat⁴, Kupfer und Nickel oder deren Verbindungen⁵.

Zur Oxydation der verhältnismäßig leicht oxydierbaren Oxybenzylalkohole und ihrer Homologen und Substitutionsprodukte läßt sich das Verfahren in einer Weise variieren, die einen wesentlichen Fortschritt darstellt. Es werden nämlich als Oxydationsmittel an Stelle der in Wasser unlöslichen Nitrokohlenwasserstoffe die wasserlöslichen Salze aromatischer Nitrosulfonsäuren und Nitrocarbonsäuren verwendet⁶. Man kann hierbei in verhältnismäßig verdünnter alkalischer Lösung und bei verhältnismäßig niedriger Temperatur arbeiten, wodurch sich eine unerwünschte Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit leicht vermeiden läßt. Da die Oxybenzylalkohole durch Kondensation von Phenolen und Formaldehyd leicht zugänglich sind, kommt diesem Verfahren eine erhebliche Bedeutung zu. Ältere diesbezügliche Oxydationsverfahren, bei denen Phenylhydroxylaminsulfonsäure oder Nitrosodimethylanilin als Oxydationsmittel verwendet wurden, können an dieser Stelle nur erwähnt werden.

Auch das bei der Holzverzuckerung anfallende *Lignin* läßt sich mit Hilfe aromatischer Nitroverbindungen oxydativ abbauen, wobei beträchtliche Mengen Vanillin erhalten werden können⁷.

¹ J. Amer. chem. Soc. 56, 2107 (1934).

² Chem. Zbl. 1937 I, 1931.

³ Chem. Zbl. 1938 I, 2445; Holl. P. 24044.

⁴ Schwed. P. 82886; Chem. Zbl. 1935 II, 1963.

⁵ Chem. Zbl. 1938 II, 2445; Holl. P. 24044.

⁶ Chem. Zbl. 1938 I, 3788; F. P. 741458; Chem. Zbl. 1938 II, 1762; DRP. 578037, 580981; Friedlaender 20, 533, 534; Chem. Zbl. 1934 I, 127; E. P. 399723.

⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 167 (1940).

III. Reduktionen mit Alkohol und Alkoholat.

Während in den vorhergehenden Abschnitten die reduzierende Wirkung der Alkohole nur gegenüber einer verhältnismäßig engen Gruppe oxydierender Substanzen, nämlich der Nitro- und Nitrosoverbindungen, besprochen wurde, soll hier gezeigt werden, daß sich Alkohole unter dem Einfluß geeigneter Katalysatoren als sehr vielseitige Reduktionsmittel verwenden lassen. Gelegentliche Beobachtungen in dieser Richtung sind schon verhältnismäßig frühzeitig erfolgt. A. SAGUMENI¹ stellte fest, daß Benzophenon durch alkoholische Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr bei 160° in Benzhydrol übergeführt wird. Angaben, auf welche Weise die Reduktion erfolgt, hat er nicht gemacht.

Dagegen hat A. HALLER², der Campher mit Natriumäthylat in äthylalkoholischer Lösung bei 200° umsetzte, und dabei Borneol erhielt, richtig erkannt, daß bei dieser Reaktion der Alkohol als Reduktionsmittel wirkt. Er gibt an, daß er als Oxydationsprodukt des Alkohols Essigsäure erhalten hat. Daneben wurde der Alkohol auch unter Entwicklung elementaren Wasserstoffs dehydriert. Bei der Verwendung von Natriumpropylat, Natriumisobutylat und Natriumamylat, jeweils in den entsprechenden Alkoholen gelöst, sank die Ausbeute an Borneol mit steigendem Molekulargewicht der Alkohole, da als Nebenreaktion Alkylierung des Camphers durch die Reste der Alkohole eintrat. Man wird wohl mit Recht annehmen, daß die Alkylierung in der Weise erfolgte, daß ein Mol Aldehyd, das aus dem Alkohol durch Dehydrierung gebildet wurde, mit dem Campher unter Aldolkondensation und Wasserabspaltung reagiert hat; dieses Reaktionsprodukt wurde dann durch den Alkohol und das Alkoholat zum gesättigten Alkylierungsprodukt des Camphers bzw. Borneols reduziert.

Im weiteren Verfolg dieser Beobachtungen reduzierten A. HALLER und J. MINGUIN³ noch eine Anzahl weiterer Substanzen, die Carbonylgruppen im Molekül enthalten. Sie erhitzten dieselben mit einer absolut alkoholischen Lösung von Natriumäthylat in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden auf 200°. Auch bei diesen Umsetzungen wurde reichlich elementarer Wasserstoff gebildet. Benzophenon wurde zum Benzhydrol reduziert, Acetophenon zum Phenylmethylcarbinol. Aus Desoxybenzoin bildete sich Stilben; vermutlich wurde die Keto-Gruppe zur Hydroxylgruppe reduziert, worauf Wasserabspaltung eintrat. Schwieriger gelang die Reduktion des Anthrachinons, bei der neben unverändertem Ausgangsmaterial Anthracen erhalten wurde. Beim Ersatz des Äthylalkohols durch Butylalkohol und Amylalkohol und die entsprechenden Alkoholate wurde ebenfalls Anthracen erhalten; bei der Verwendung des Amylalkohols bildete sich jedoch noch eine Verbindung, bei der der Amylrest in das Molekül eines teilweise reduzierten Anthrachinons eingetreten ist.

F. TIEMANN⁴ stellte fest, daß Methylheptenon unter dem Einfluß alkoholischer Kalilauge in Methylheptenol übergeht; jedoch macht er keinerlei Angaben über den Reaktionsmechanismus.

W. KERP⁵ untersuchte die reduzierende Wirkung von Alkohol auf Carbonylverbindungen ohne Zusatz eines Katalysators. Er erreichte eine Umsetzung jedoch erst bei 300—320°. Hierbei wird Benzophenon zum Benzhydrol und Fluorenon zum 9-Oxyfluoren reduziert; dagegen wird Benzaldehyd nicht angegriffen. Amylalkohol reagiert in derselben Weise wie Äthylalkohol, während

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 376 (1876).

² C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 112, 1491 (1891).

³ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 120, 1105 (1895).

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 2991 (1898).

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 1476 (1895).

Methylalkohol unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht reduzierend wirkte. Ob es sich bei diesen Reaktionen tatsächlich um eine Einwirkung des Alkohols ohne Einfluß von Katalysatoren handelt oder ob das Alkali des Glases die Rolle des Katalysators übernahm, läßt sich nach den vorhandenen Angaben nicht entscheiden.

Auf breiterer Basis haben DIELS und RHODIUS¹ Reduktionen mit Natriumamylat und Amylalkohol untersucht. Benzophenon kann hierdurch schon bei 90° in Benzhydrol verwandelt werden. In der Siedehitze werden auch Anthrachinon und Indigo reduziert. Auch auf SCHIFFSche Basen, die sich von den Carbonylverbindungen ableiten, läßt sich auf diese Weise Wasserstoff übertragen. Benzalanilin geht in Benzylanilin über. Bei der Reduktion von Azobenzol mit Amylalkohol und Natriumamylat entsteht nach kurzer Einwirkungsdauer Hydrazobenzol; läßt man das Reduktionsmittel längere Zeit einwirken, so erhält man Amylanilin. Dessen Bildung hat man sich so vorzustellen, daß das Hydrazobenzol zum Anilin reduziert wird, dieses kondensiert sich mit dem durch Dehydrierung des Amylalkohols gebildeten Valeraldehyd zur SCHIFFSchen Base, die dann zum Amylanilin reduziert wird.

Der Mechanismus dieser Reduktionen steht in engem Zusammenhang mit einer Reaktion, die von M. GUERBER² beobachtet wurde. Dieser stellte fest, daß eine Lösung von metallischem Natrium in siedendem Amylalkohol auch nach vollständiger Auflösung des Natriums noch Wasserstoff entwickelt. Der Amylalkohol wird unter diesen Bedingungen zum Valeraldehyd dehydriert. Eine Lösung von Natriumäthylat bzw. Natriumbutylat in siedendem Äthyl- bzw. Butylalkohol entwickelt keinen Wasserstoff; jedoch findet auch hier eine lebhaftere Wasserstoffentwicklung statt, wenn man im geschlossenen Gefäß auf höhere Temperaturen erhitzt. Benzhydrol entwickelt nach KNOEVENAGEL und HECKEL³ beim Erhitzen auf 280—295° auch ohne Zusatz eines Katalysators Wasserstoff.

Die in vielen Fällen günstigere Reduktionswirkung des Amylalkohols gegenüber der des Äthylalkohols unter dem Einfluß der Alkoholate dürfte mit der Tatsache im Zusammenhang stehen, daß sich die Alkoholate von Alkoholen mit mehr als drei Kohlenstoffatomen in einfacher Weise darstellen lassen, indem man aus der Lösung von Metallhydroxyden in denselben so lange Alkohol abdestilliert, bis mit dem abdestillierenden Alkohol kein Wasser mehr mit übergeht⁴. Schon bei der Umsetzung von Nitrobenzol mit Methylalkohol und Natriummethylat hatten wir den schädlichen Einfluß des Wassers auf den Reduktionsvorgang kennengelernt⁵, der zweifellos von der Hydrolyse des katalytisch wirkenden Alkoholates herrührt. Diese läßt sich nun bei der Verwendung von Alkoholen mit mehr als drei Kohlenstoffatomen leicht vermeiden.

SABATIER und MURAT⁶ stellten fest, daß man beim Arbeiten in der Gasphase die Reduktionen mit Alkoholen auch mit Thoriumverbindungen als Katalysatoren durchführen kann. Bei 420° wird Benzhydrol ohne Alkoholzusatz zu einem Gemisch von Diphenylmethan, Benzophenon und Tetraphenyläthan disproportioniert. Im Gemisch mit Methanol erhält man reines Diphenylmethan. Äthylalkohol bewirkt ebenfalls die Bildung von Diphenylmethan, jedoch entstehen nebenbei noch kleine Mengen von Benzophenon und Tetraphenyläthan. Der Äthylalkohol geht in Acetaldehyd über. C. H. MILLIGAN und E. E. REID⁷

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 1072 (1909).

² C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 128, 511, 1002 (1899).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 2816 (1903).

⁴ Chem. Zbl. 1920 I, 3036; F. P. 653818. ⁵ Siehe S. 784.

⁶ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 157, 1499 (1913).

⁷ J. Amer. chem. Soc. 44, 202 (1922).

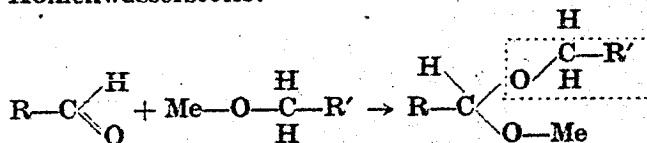
leiteten ein Gemisch der Dämpfe von Äthylalkohol und eines Aldehyds über einen besonders präparierten Cerkatalysator bei 300—380°. Sie erhielten dabei durch Dehydrierung des Äthylalkohols in reichlicher Menge Acetaldehyd, jedoch wurde der zugesetzte Aldehyd nur in einem verhältnismäßig geringen Prozentsatz reduziert.

Nachdem es zwar in den bisher beschriebenen Arbeiten geglückt war, die grundsätzliche Möglichkeit von Reduktionen mit Alkohol sicherzustellen, war es doch nicht möglich gewesen, Versuchsbedingungen aufzufinden, unter denen diese Reduktion allgemein und unter Ausscheidung von Nebenreaktionen durchführbar gewesen wäre. Fast gleichzeitig gelang die Lösung dieses Problems drei Autoren, und zwar in einer Weise, die es erlaubt, die Reduktionen mit Alkohol und Alkoholat zu den vollkommensten präparativen Umsetzungen zu zählen, die man in der organischen Chemie kennt. Auf die Frage der Priorität kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Vielmehr sei zu deren Studium auf die Originalliteratur verwiesen.

Wir folgen zuerst weitgehend den Ausführungen von H. MEERWEIN und R. SCHMIDT¹, die in Beziehung auf die reduzierten Verbindungen das umfangreichste experimentelle Material zusammengestellt haben. Sie fassen die Ergebnisse der bisherigen Arbeiten wie folgt zusammen: Eine energischere Reduktionswirkung als die Alkohole selbst besitzen die alkoholischen Lösungen der Alkali-alkoholate, jedoch sind in diesem Fall die eintretenden Reduktionen meist von sekundären Reaktionen, wie Polymerisationen, Aldolisierungen und Kondensationen begleitet, so daß dieser Methodik keine präparative Bedeutung zukommt. Durch Ersatz der Alkali-alkoholate durch die Aluminium-Alkoholate können alle diese Nebenreaktionen ausgeschaltet werden, und man gelangt so zu einem überaus einfachen und glatt verlaufenden Reduktionsverfahren für Aldehyde und in beschränktem Maße auch für Ketone.

Den *Mechanismus* der Reaktion formulieren MEERWEIN und SCHMIDT in der folgenden Weise²: Zunächst vereinigt sich der zu reduzierende Aldehyd mit dem Alkohol zu einem Aldehyd-alkoholat. Der Aufbau desselben ist so, daß sich der Aldehyd mit dem Alkohol zu einem Halbacetal vereinigt; das Wasserstoffatom der dabei gebildeten Hydroxylgruppe ist durch ein Metallatom ersetzt. Das Eintreten dieser ersten Reaktionsphase läßt sich bei einzelnen Aldehyden und Ketonen an dem Auftreten eines Niederschlags, in anderen Fällen daran erkennen, daß die Reaktion der alkoholischen Aluminium-äthylatlösung durch den Aldehydzusatz eine beträchtliche Verschiebung nach der sauren Seite hin erfährt. Die ursprünglich gegen Phenolphthalein schwach alkalisch reagierende Äthylatlösung zeigt nach Zugabe des Aldehyds eine Übergangsfarbe erst mit Methylrot. Dies erscheint besonders bemerkenswert, weil daraus hervorgeht, daß durch die Bildung des Aldehydalkoholates irgendein Wasserstoffatom im Molekül dissoziationsfähig geworden ist.

In der zweiten Phase der Reaktion zerfällt das Aldehydalkoholat in anderer Richtung wieder. Diese Phase entspricht der bekannten Hitzezersetzung der Äther in Aldehyde und Kohlenwasserstoffe.



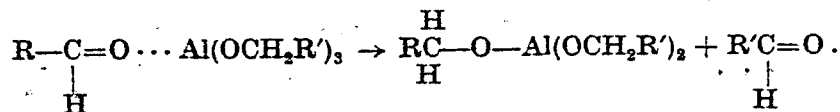
In einer späteren Abhandlung³ formuliert MEERWEIN den Ablauf der Reaktion in einer etwas anderen Weise. In der ersten Phase soll sich eine Molekülverbindung aus Metallalkoholat und Carbonylverbindung bilden, in der das Metallatom des Alko-

¹ Liebigs Ann. Chem. 444, 221 (1925).

² Vgl. auch Abschnitt HESSE, S. 68.

³ J. prakt. Chem. 147, 211 (1937).

holats durch Nebenvalenz mit dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe verknüpft ist. In der zweiten Phase zerfällt diese Molekülverbindung unter Wanderung eines Wasserstoffatoms und Abspaltung eines Moleküls Carbonylverbindung aus dem Alkoholat.



Im wesentlichen ist also das Aldehydalkoholat durch eine Molekülverbindung ersetzt. Die Hauptstütze findet diese Annahme durch die Bestimmung der unterschiedlichen reduzierenden Wirkung von Metallalkoholaten mit verschiedener metallischer Komponente.

Die in diesem Schema wiedergegebenen Reaktionen können natürlich nur zu einem Gleichgewichtszustand führen. Es muß also bei der Verwendung von Aluminiumäthylat und Äthylalkohol als Reduktionsmittel der entstehende Acetaldehyd in irgendeiner Weise aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Eine mechanische Entfernung desselben ist im allgemeinen überflüssig, da derselbe aus dem Gleichgewicht selbsttätig ausscheidet, in dem er durch das Aluminiumäthylat unter Disproportionierung in Essigester verwandelt wird.

Diese Disproportionierung zweier Aldehydmoleküle zum Ester, unter dem Einfluß von Aluminiumäthylat ist eine Reaktion von allgemeiner Gültigkeit; sie wird an einer anderen Stelle dieses Kapitels eingehend behandelt werden. An dieser Stelle sei nur darauf hingewiesen, daß die Geschwindigkeit dieser Esterbildung mit steigendem Molekulargewicht stark abnimmt; aromatische Aldehyde reagieren weit langsamer als aliphatische. Da der zu reduzierende Aldehyd meist ein höheres Molekulargewicht hat als der aus dem reduzierenden Alkohol gebildete, unterliegt er der Disproportionierung so wenig, daß eine beträchtliche Verminderung der Ausbeute nicht stattfindet.

Die Reaktionen verlaufen in den meisten Fällen bei Zimmertemperatur. Das Verfahren ist für gesättigte und ungesättigte Aldehyde gleich gut anwendbar, außerdem auch für solche Aldehyde, die durch Halogen- oder Nitrogruppen substituiert sind. Schwieriger verläuft die Reduktion der Aminoaldehyde und der Oxyaldehyde mit alkoholischer Hydroxylgruppe. Phenolaldehyde nach diesem Verfahren zu reduzieren, ist bisher nicht geglückt, weil das saure Phenolhydroxyl das Aluminiumäthylat zersetzt.

Eine gewisse Abweichung vom allgemeinen Reaktionsverlauf zeigt sich bei der Reduktion halogenierter aliphatischer Aldehyde, deren Alkoholatadditionsprodukte ausgesprochen sauren Charakter besitzen. Unter diesem Einfluß geht der Acetaldehyd hauptsächlich durch den überschüssigen Alkohol in Acetal und Paraldehyd über. Beide Vorgänge sind im Gegensatz zur Essigesterbildung reversibel, so daß der Acetaldehyd nicht vollkommen aus dem Gleichgewicht ausscheidet. Das bei der Acetalbildung entstehende Wasser zersetzt außerdem das Aluminiumäthylat.

Bei schwieriger reduzierbaren Verbindungen ist es unter Umständen notwendig, die alkoholische Lösung zum Sieden zu erhitzen, oder wenn auch dies nicht zum Ziele führt, kann man mit der äquivalenten Menge Alkoholat in einem indifferenten hochsiedenden Lösungsmittel arbeiten.

An Stelle des Äthylalkohols können mit ähnlichem Erfolg andere primäre Alkohole, wie Amylalkohol und Benzylalkohol, verwendet werden. Ungleich schwieriger als Aldehyde reduzieren sich im allgemeinen Ketone, was mit der geringen Neigung der Ketone zur Alkoholatbildung zusammenhängt. Leicht erfolgt die Alkoholatbildung nur bei solchen Ketonen, bei denen die C=O-Gruppe durch die Nachbarschaft von Halogenatomen und sauerstoffhaltigen

Gruppen eine größere Additionsfähigkeit erlangt hat, so beim Trichloraceton, Trichloracetophenon, α -Oxyketonen, α -Diketonen, α -Ketosäure-estern.

Das Aluminiumäthylat läßt sich unter Umständen durch andere Alkoholate ersetzen. Magnesiumäthylat besitzt nur eine geringe, Calciumäthylat gar keine reduzierende Wirkung. Dagegen erwiesen sich Magnesiumhalogen-alkoholate als vorzügliche Katalysatoren; allerdings verlaufen die Reduktionen nur in der Siedehitze. Die Magnesiumalkoholate verwandeln den Acetaldehyd nicht in Essigester, derselbe muß daher durch Abdestillieren oder Wegführen durch Durchleiten eines indifferenten Gasstromes entfernt werden. Die Aldolkondensation tritt bei den Magnesiumchloralkoholaten etwas stärker hervor. So wurden bei der Reduktion des Benzaldehyds neben Benzylalkohol 20% Zimtalkohol erhalten, der in der Weise entstanden ist, daß sich Benzaldehyd mit Acetaldehyd zum Zimtaldehyd kondensiert hat, der dann reduziert wurde.

A. VERLEY¹ ging von ähnlichen Überlegungen aus wie MEERWEIN und SCHMIDT. Er erkannte jedoch nicht, daß sich der bei den Reduktionen mit Äthylalkohol und Aluminiumäthylat gebildete Acetaldehyd außerordentlich leicht in Essigester umwandelt und so aus dem Reaktionsgleichgewicht verschwindet, sondern entfernte denselben von vorneherein durch Destillation. Er beschreibt eine Reduktion von Citronellal nach diesem Verfahren. Dabei ließ er dieses in ein Reaktionsgefäß eintropfen, in dem sich eine Lösung von Aluminiumäthylat in siedendem Äthylalkohol befindet, das mit einem absteigenden Kühler verbunden ist. Der abdestillierende Alkohol muß von Zeit zu Zeit ergänzt werden. Bei der Anwendung anderer Alkohole ist es möglich, daß deren Dehydrierungsprodukte einen Siedepunkt haben, der von dem des angewandten Alkohols nicht sehr verschieden ist; dann kann die Wirksamkeit der Apparatur durch Zuhilfenahme einer Fraktionierkolonne noch wesentlich gesteigert werden. Obwohl die Ausbeuten nach diesem Verfahren diejenigen, die nach MEERWEIN und SCHMIDT beim Arbeiten in der Kälte erzielt werden, wegen der Begünstigung von Nebenreaktionen bei der erhöhten Temperatur nicht völlig erreichen, wird diese Anordnung dennoch heute am häufigsten gebraucht. Die Gründe hierfür liegen, wie weiter unten gezeigt wird, in der weiteren Entwicklung des Reduktionsverfahrens begründet.

VERLEY versuchte umgekehrt auch einen Alkohol von höherem Molekulargewicht durch einen Aldehyd von niedrigerem zu *dehydrieren*. Er setzte Geraniol mit Butyraldehyd in Gegenwart von Aluminiumäthylat um. Hierbei schieben sich jedoch die Nebenreaktionen so in den Vordergrund, daß es nur gelang, die Disproportionierungsprodukte des gebildeten Aldehyds zu isolieren. Dennoch muß das Auftreten von Geraniumsäure als ein sicherer Beweis dafür angesehen werden, daß die erwartete Umsetzung stattgefunden hat.

Derartige Oxydationen wurden später insbesondere von OPPENAUER² bearbeitet. Als Katalysator wird hierbei ein Alkoholat verwendet, dessen alkoholische Komponente nicht oxydierbar ist, in den meisten Fällen Aluminium-tert.-butylat. Als oxydierende Komponenten werden wegen des Wegfallens störender Nebenreaktionen fast ausschließlich Ketone, Aceton oder Cyclohexanon verwendet. Das Oxydationsverfahren zeigt eine unübertreffliche Selektivität. Es hat sich hauptsächlich bei Naturstoffen, insbesondere der Sterinreihe, bewährt³.

VERLEY kommt an Hand seiner Versuche zu der Feststellung, daß man beim Ersatz des Aluminiumäthylates durch Magnesiumäthylat zu denselben Ergeb-

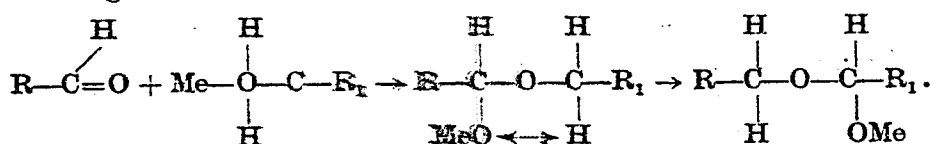
¹ Bull. Soc. chim. France (4) 37, 537 (1925).

² Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56, 137 (1937).

³ BERSIN: Z. angew. Chem. 53, 266 (1940).

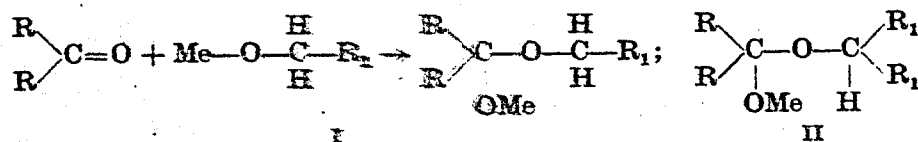
nissen gelangt. Wenn seine Auffassung hier von derjenigen MEERWEINS abweicht, so kommt dies zweifellos daher, daß von den beiden Autoren nicht dieselben Aldehyde der Reduktion unterworfen wurden. Offensichtlich wirkt das als Katalysator angewendete Alkoholat ziemlich spezifisch auf die verschiedenen Aldehyde.

Die theoretischen Vorstellungen hat VERLEY weiter ausgebaut als MEERWEIN, ohne daß die Ansicht der beiden Autoren in Widerspruch zueinander stünden. Als erste Phase nimmt VERLEY ebenfalls eine Addition des Alkoholates an den Aldehyd an. Während MEERWEIN jedoch ganz einfach sagt: Dieses Additionsprodukt zerfällt wieder in anderer Richtung, nimmt VERLEY an, daß ein Platzwechsel zwischen einem Wasserstoffatom des Alkohols und dem Me-O-Rest stattfindet. Dieses neu gebildete Produkt ist ebenfalls ein Additionsprodukt eines Aldehyds und eines Alkoholates und kann bis zu einem gewissen Gleichgewicht in seine beiden Komponenten zerfallen. Wenn man nun noch annimmt, daß aus dem so gebildeten Alkoholat der neugebildete Alkohol durch den im Überschuß zugesetzten Alkohol verdrängt wird, so ist eine Reduktion des zugesetzten Aldehyds unter Regenerierung des ursprünglichen Katalysators herbeigeführt.



Der hier geforderte Platzwechsel stellt insofern eine bisher in der organischen Chemie nicht bekannte Reaktion dar, als die beiden Kohlenstoffatome, an denen er erfolgt, durch ein Sauerstoffatom getrennt sind.

Im weiteren Verfolg¹ seiner experimentellen Untersuchungen stellte auch VERLEY fest, daß Ketone mit Äthylalkohol und Aluminiumäthylat schwer oder gar nicht reduzierbar sind. Er versuchte diese Tatsache mit Hilfe seiner theoretischen Vorstellungen in der Weise zu erklären, daß der Platzwechsel des Wasserstoffatoms und des Me-O-Restes nicht erfolgen kann; weil der Bindungszustand der für den Platzwechsel in Frage kommenden Kohlenstoffatome des Ketons einerseits und des primären Alkohols andererseits ein verschiedener ist (I).



Obwohl es für diese Erklärung weder Analogiegründe noch Beweise gibt und sie daher nicht als wirklich zutreffend angesehen werden kann, führte sie VERLEY zu einem experimentellen Verfahren, das es erlaubt, auch Ketone ohne Schwierigkeiten zu den entsprechenden sekundären Alkoholen zu reduzieren. Zur Angleichung des Bindungszustandes der beiden am Platzwechsel beteiligten Kohlenstoffatome ersetzte er nämlich den Äthylalkohol und das Aluminiumäthylat durch Isopropylalkohol und Aluminiumisopropylat (II). Die Ursachen des Erfolgs dieser Methode dürften allerdings weitgehend in einer gegenüber dem Äthylalkohol stärkeren Reduktionswirkung des Isopropylalkohols begründet sein.

Außer der stärkeren Reduktionswirkung bringt die Verwendung von Isopropylalkohol auch noch andere Vorteile. Das bei seiner Dehydrierung entstehende Aceton beteiligt sich viel weniger leicht an Aldolisierungen als ein Aldehyd. Allerdings kann es auch nicht durch Disproportionierung aus dem Reaktionsgleichgewicht ausgeschieden werden, sondern muß immer in anderer Weise abgetrennt werden. Die geringe Neigung zu Aldolisierungen erlaubt jedoch bei

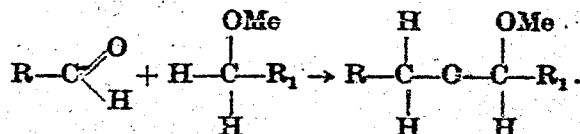
¹ Bull. Soc. chim. France (4) 31, 837 (1925).

der Verwendung von Isopropylalkohol zur Reduktion von Ketonen in einer Reihe von Fällen, das Aluminiumisopropylat ohne Nachteil durch Natriumisopropylat zu ersetzen, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich gesteigert werden kann. VERLEY beschreibt eine derartige Umsetzung beim Methylonylketon. Jedoch ist die Menge des notwendigen Natriums von Fall zu Fall zu bestimmen, da ein Überschuß schädlich wirken kann. Nicht gelungen ist VERLEY die Reduktion alicyclischer Ketone, z. B. des Camphers, Pulegons, Thujons und Menthons.

In einer späteren Arbeit¹ beschreibt VERLEY die Reindarstellung der Alkoholat-Additionsprodukte von Aldehyden und Ketonen. Außer von denjenigen Aldehyden und Ketonen, die er durch Alkohol und Alkoholat reduzieren konnte, erhielt er auch Additionsprodukte von denjenigen, die ihm nicht reduzierbar erschienen. Die naheliegende Annahme, daß diese Ketone nicht reduzierbar seien, weil sie keine Alkoholat-Additionsprodukte geben, schien damit hinfällig. Von anderer Seite² ist jedoch inzwischen festgestellt worden, daß auch die alicyclischen Ketone unter geeigneten Bedingungen reduzierbar sind, so daß man durchaus zu der Annahme berechtigt ist, die sich aus den theoretischen Vorstellungen ergibt und auch von allen Autoren gefordert wird, daß ein Zusammenhang zwischen der Reduzierbarkeit der Carbonylverbindungen und ihrer Neigung, Additionsprodukte mit Alkoholaten zu geben, besteht.

Viel allgemeiner als MEERWEIN und VERLEY formuliert W. PONNDORF² die Reduktion von Carbonylverbindungen mit Alkoholen unter dem Einfluß von Alkoholaten. Er stellte ausdrücklich fest, daß eine katalytische Wirkung nicht nur den Aluminium- oder Magnesiumalkoholaten zukommt, sondern daß sie eine Eigenschaft der meisten Alkoholate ist. Auch Einschränkungen in Beziehung auf die reduzierbaren Carbonylverbindungen lehnt er ab, so daß der Geltungsbereich der Reaktion folgendermaßen formuliert wird: Außer primären Alkoholen und Aldehyden können auch Ketone und sekundäre Alkohole und diese wieder kreuzweise gegeneinander durch Alkoholate zum Austausch der Oxydationsstufen veranlaßt werden. Weiter stellt PONNDORF fest, daß eine spezifische Neigung der einzelnen Substanzen zur höheren oder niedrigeren Oxydationsstufe besteht, so daß bei geeigneter Auswahl der Reaktionskomponenten die Umsetzungen in jedem Fall so geleitet werden können, daß sie mit guter Ausbeute verlaufen.

Auch in den theoretischen Vorstellungen weicht PONNDORF von denjenigen MEERWEINS und VERLEYS ab. Er geht davon aus, daß es bekannt ist, daß Alkohole die Neigung besitzen, bei erhöhter Temperatur in Wasserstoff und Oxoverbindungen zu zerfallen und daß Alkoholate die zu dieser Dissoziation notwendige Temperatur herabsetzen. Daher scheint es PONNDORF nicht unwahrscheinlich, daß sich infolge der vorhandenen Neigung zur Abgabe von am Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff und aus der Alkoholgruppe und infolge der Aufnahmefähigkeit der Sauerstoff-Doppelbindung in der Oxoverbindung, eine Addition von Alkoholat bzw. Alkohol und Aldehyd in der folgenden Weise abspielt:



Dabei läßt er die Frage offen, ob nicht etwa die Wasserstoffabspaltung und Anlagerung erst in dem Additionsprodukt aus Aldehyd und Alkoholat eintritt, wodurch dann allerdings wieder eine starke Annäherung an die Annahme VERLEYS gegeben

¹ Bull. Soc. chim. France (4) 41, 788 (1927).

² Z. angew. Chem. 89, 138 (1926).

wäre. Als Folge seiner Theorie glaubt PONNDORF fordern zu müssen, daß bei genügend hoher Temperatur eine Umsetzung zwischen einem Alkohol und einer Carbonylverbindung auch ohne Katalysator möglich sein muß. Tatsächlich gelang es ihm auch, einen Austausch der Oxydationsstufen zwischen Benzylalkohol und Anisaldehyd ohne Zuhilfenahme eines Katalysators festzustellen. Durch Zusatz von Natriumacetat läßt sich die Geschwindigkeit dieser Umsetzung um das 20—30fache erhöhen.

In Zusammenfassung der Resultate seiner experimentellen Untersuchungen kommt er zu folgender Feststellung: Für das Eintreten der Oxydoreduktion sind folgende drei Faktoren maßgebend: 1. die Leichtigkeit der Wasserstoffabspaltung der Alkohole, 2. die Neigung zur Aufnahme von Wasserstoff durch die Oxoverbindungen, 3. die Neigung der Alkohole zur Alkoholatbildung.

Ausführlich sind diese Anschauungen auch in einer Patentschrift der Firma Schimmel & W. Ponndorf¹ zusammengestellt. Als weiterer wesentlicher Gesichtspunkt ist hier noch erwähnt, daß das Gleichgewicht schon im ursprünglichen Reaktionsgemisch kein vollkommenes ist, sondern in dem Sinn verschoben, daß primäre Alkohole hauptsächlich in der niedrigen Oxydationsstufe vorhanden sind. Es sind dem entsprechend Aldehyde leicht zu reduzieren, Ketone dagegen schwerer, primäre Alkohole meist schwer zu dehydrieren, sekundäre Alkohole dagegen leichter.

Die Beispiele, die in der zitierten Arbeit und in der Patentschrift angegeben sind, sind außerordentlich vielseitig. Es ist angegeben die Darstellung von: Nerol und Geraniol aus Citral mit Aluminiumisopropylat, von Menthol aus Menthon mit Natriumamylat; hierbei disproportioniert sich der Valeraldehyd und scheidet so aus dem Gleichgewicht aus. Carveol aus Carvon mit Aluminiumisopropylat; hierbei bleibt die Reduktion unvollständig. Von Zimtalkohol aus Zimtaldehyd mit Menthol und Aluminiumisopropylat. Von Methylphenylcarbinol aus Acetophenon mit Aluminiumisopropylat. Von Geraniol aus Citral und Carveol aus Carvon mit Magnesiumäthylat und Isopropylalkohol. Von Borneol aus Campher mit Natriumisopropylat. Von Benzylalkohol aus Benzaldehyd und von Zimtalkohol aus Zimtaldehyd mit Aluminiumisopropylat. Als Lösungsmittel diente, wenn nicht anders angegeben, der dem Alkoholat entsprechende Alkohol.

In der Folgezeit ist die Reduktion mit Isopropylalkohol und Aluminiumisopropylat am häufigsten angewendet worden. Man wird, wenn man die Methode der Reduktion mit Alkohol und Alkoholat auf eine neue Substanz anwenden will, fast immer zuerst zu diesen Reagenzien greifen, da trotz starker Reduktionswirkung Nebenreaktionen fast völlig ausscheiden. Will man jedoch eine spezielle Reduktion häufiger ausführen, so wird man untersuchen müssen, ob man nicht ein anderes für den betreffenden Fall in spezifischer Weise günstiges Alkoholat finden kann. Eine Aufzählung der weiteren nach dieser Methode ausgeführten Reduktionen erübrigt sich bei der Vollständigkeit, mit der dieses Gebiet von den drei zitierten Autoren bearbeitet ist.

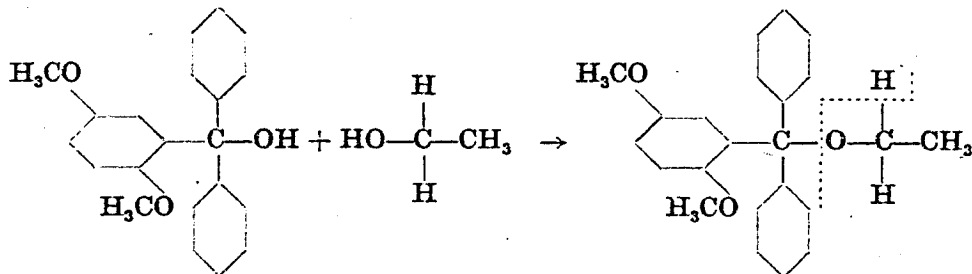
IV. Reduktionen mit Alkohol unter dem katalytischen Einfluß von Säuren.

In einigen Fällen kann Alkohol auch unter der katalytischen Einwirkung von Säuren reduzierend wirken. H. KAUFFMANN und A. GROMBACH² stellten fest, daß das 2,5-Dimethoxytriphenylcarbinol in siedender alkoholischer Lösung beim Einleiten von Salzsäuregas zum 2,5-Trimethoxy-triphenylmethan reduziert wird. Dieselbe Reduktion kann man erreichen, wenn man an Stelle des Salzsäuregases Zinkchlorid als Katalysator anwendet. Das 2,5-Dimethoxy-triphenylchlor-

¹ DRP. 535954; Chem. Zbl. 1932 II, 2371; Friedlaender 17, 579 (1930).

² Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 2702 (1905).

methan wird durch Kochen mit Alkohol allein reduziert. Vermutlich verläuft die Reaktion in der Weise, daß sich bei diesen Umsetzungen erst der 2,5-Dimethoxytriphenylcarbinol-äthyläther bildet, der dann unter dem Einfluß der Säure in Kohlenwasserstoff und Aldehyd zerfällt.



Im Verfolg dieser Beobachtungen stellte H. KAUFFMANN¹ weiter fest, daß auch diejenigen Triphenylcarbinole, die in zwei oder drei Benzolkernen Methoxygruppen in 2,5-Stellung enthalten, durch Alkohol und Salzsäure reduzierbar sind. Auch hierbei wird der Alkohol zum Aldehyd oxydiert.

J. SCHMIDLIN und A. GRACIA-BANUS² ließen Alkohol und konz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur auf Triphenylcarbinol einwirken, das hierbei zu Triphenylmethan reduziert wird. Unter denselben Bedingungen läßt sich Triphenylcarbinol und Diphenylcarbinol zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduzieren. Nicht reduzierbar sind dagegen Carbinole vom Aufbau des Triphenylcarbinols, in denen Phenylreste durch Naphthylreste ersetzt sind. Auch Ketone lassen sich mit Alkohol und Schwefelsäure nicht reduzieren.

F. KEHRMANN und O. NOSSENKO³ stellten fest, daß sich Nitrodihydrothiazin-S-oxyd durch Alkohol und 30proz. Schwefelsäure unter Reduktion der Sulfoxydgruppe ohne Angriff auf die Nitrogruppe im Nitrodihydrothiazin überführen läßt.

V. Reduktionen mit Zucker und Alkali.

Schon an verschiedenen Stellen dieses Kapitels wurde erwähnt, daß Zucker, insbesondere Glucose, in Gegenwart von Alkalien ein brauchbares Reduktionsmittel für gewisse organische Verbindungen sind. Außer in den erwähnten Fällen lassen sich Reduktionen mit Glucose und Alkali auch noch auf eine Reihe weiterer organischer Verbindungsklassen anwenden. L. WACKER⁴ gelang es, 1-Nitroanthrachinon-2-sulfonsaures Natrium mit Glucose und verdünnter Natronlauge zur entsprechenden Hydroxylaminverbindung zu reduzieren. CLAASZ⁵ gibt an, daß Glucose in wässrig-alkalischer Lösung aromatische Disulfide glatt in die entsprechenden Mercaptane überführt. Enthalten die Disulfide Nitrogruppen, so werden dieselben nicht angegriffen. H. BAUER⁶ beschreibt am Beispiel des o,o'-Diaminodiselenids die Reduktion aromatischer Diselenide mit Glucose in alkalischer Lösung.

Der Reaktionsmechanismus ist bei der Reduktion mit Zuckern in alkalischer Lösung nicht einheitlich, da die Zucker, die selbst nur schwach reduzierend sind, unter dem Einfluß von Alkalien verschiedene Abbauprodukte von starkem Reduktionsvermögen geben. Jedoch kann an dieser Stelle nicht auf alle Abbaureaktionen eingegangen werden, bei denen sich derartige Produkte bilden. Vielmehr soll nur an Hand des von H. v. EULER entdeckten „Reduktions“ gezeigt

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 4423 (1908).

² Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 3188 (1912).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2810 (1913).

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 667 (1902).

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 2427 (1912).

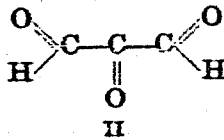
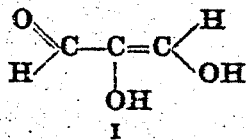
⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 97 (1913).

werden, in welcher Weise derartige reduzierende Substanzen gebildet werden und wie sie aufgesucht werden können.

EULER¹ kommt auf Grund anderweitiger Untersuchungen zu dem Schluß, daß Zucker in alkalischer Lösung ein- und zweiwertige Anionen bilden, von denen insbesondere die letzteren gegenüber dem Zucker selbst sehr viel reaktionsfähiger sind. Diese Ionen sind bei Spaltungen und Isomerisationen reaktionsvermittelnd. Während in schwach alkalischen Lösungen die Isomerisationen des Zuckermoleküls vorherrschen, treten bei stärker alkalischer Reaktion und bei erhöhter Temperatur die Spaltungen in den Vordergrund. Hauptsächlich interessieren hierbei diejenigen Spaltungen, bei denen das Hexosemolekül in zwei Bruchstücke mit drei Kohlenstoffatomen gespalten wird.

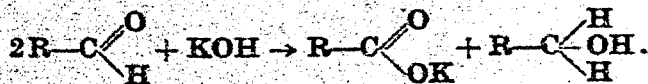
Während man zunächst annahm, daß die hauptsächlichsten Träger der Reduktionswirkung der Zucker der hierbei entstehende Glycerinaldehyd bzw. das Dioxyaceton seien, gelangte EULER auf Grund seiner Beobachtungen² über die Reduktionswirkung alkalischer Zuckerlösungen gegenüber Farbstoffen zu der Auffassung, daß diese Produkte allein nicht für die Reduktionswirkung verantwortlich gemacht werden können. Er stellte nämlich fest, daß alkalibehandelte Glucose Methyleneblau bei 37° in kurzer Zeit reduziert, während Glucose, die nicht mit Alkali vorbehandelt ist, unter denselben Versuchsbedingungen gegen Methyleneblau indifferent ist; Maltose und Arabinose zeigen annähernd die gleiche Wirkung, alkalibehandeltes Dioxyaceton eine um 100% höhere.

Da diese Reduktionswirkung weitgehend mit derjenigen des Vitamins C, der Ascorbinsäure, übereinstimmt, mußte man annehmen, daß gewisse übereinstimmende Gruppierungen in beiden Molekülen vorhanden sind. Die unbekanntene neue Substanz nannte EULER „Redukton“. Da das „Redukton“ aus Dioxyaceton sehr leicht und schon in der Kälte gebildet wird, dieses sich jedoch unter den Spaltprodukten der Zucker findet, darf man annehmen, daß bei der Bildung des Reduktions aus Zuckern das Dioxyaceton Zwischenprodukt ist. Es ließ sich aus Zuckerlösungen, die unter Luftabschluß mit Alkali erhitzt waren, als Bleisalz fällen. Die Analyse ergab die Formel C₃H₄O₃. Trotz stark saurer Eigenschaften konnte die Substanz keine Carboxylgruppe enthalten, denn die einzigen bei der Analysenformel in Frage kommenden Verbindungen mit einer Carboxylgruppe wären Brenztraubensäure und Formyllessigsäure gewesen; diese haben jedoch wesentlich andere Eigenschaften. Die Acidität muß daher von einer enolischen Hydroxylgruppe herrühren. Es ergab sich daher die Formulierung eines Enols, des Oxymalonsäure-dialdehyds (I), die auch mit dem Reduktionsvermögen in bester Übereinstimmung steht. Weiter gelang es, das Dehydrierungsprodukt des „Reduktions“ als den bekannten Mesoxalsäuredialdehyd (II) zu identifizieren.



VI. Disproportionierung der Aldehyde.

Schon an verschiedenen Stellen dieses Kapitels wurde darauf hingewiesen, daß sich Aldehyde unter dem Einfluß von Lösungen von Alkalihydroxyden disproportionieren können nach dem Reaktionsschema:



¹ Liebigs Ann. Chem. 505, 73 (1933).

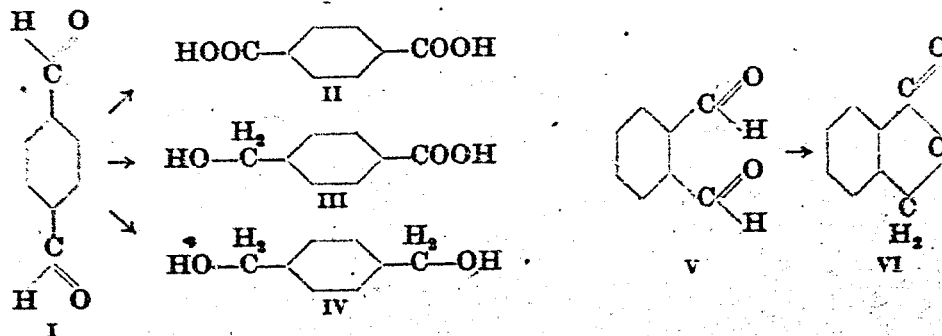
² Chem. Zbl. 1933 I, 3328.

Die Entdeckung dieser Reaktion geht in ihren Anfängen auf WÖHLER und LIEBIG¹ zurück, die folgende Feststellung machten: Bringt man Benzaldehyd in eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol, so entsteht auch bei vollkommen abgehaltener Luft ein benzoesaures Salz und eine flüssige Substanz, die kein Benzaldehyd mehr ist. CANNIZZARO² erkannte, daß diese flüssige Substanz der der Benzoesäure entsprechende Alkohol, der Benzylalkohol, ist. Da durch diese Feststellung der gesamte Ablauf der Umsetzung aufgeklärt war, wird die Disproportionierung³ der Aldehyde heute allgemein als „CANNIZZAROSCHE REAKTION“ bezeichnet.

Es gibt nur wenige Reaktionen in der organischen Chemie, die das Interesse in so weitgehendem Maße hervorgerufen haben, wie die CANNIZZAROSCHE REAKTION. Daher ist die Literatur hierüber sowohl was die experimentelle Anwendung betrifft als auch in Beziehung auf den Reaktionsmechanismus so umfangreich, daß sie im Rahmen dieses Handbuches noch nicht einmal vollständig aufgezählt, viel weniger in jeder Einzelheit besprochen werden kann. Es sollen daher neben den grundsätzlichen experimentellen Resultaten nur die neueren theoretischen Anschauungen besprochen werden.

Eine Ausdehnung der Reaktion auf aliphatische Aldehyde mit Ausnahme des Formaldehyds gelang vorläufig nicht, da dieselben unter dem Einfluß des starken Alkalis so rasch Kondensationen und Aldolisierungen erleiden, daß die Disproportionierung vollständig in den Hintergrund tritt. Dagegen ist anzunehmen, daß im lebenden Organismus auch aliphatische Aldehyde glatt disproportioniert werden können.

Die Anwendung der Reaktion auf Dialdehyde ergab einige Anhaltspunkte über den Reaktionsmechanismus. W. LÖW⁴ untersuchte die Einwirkung von Alkalien auf Terephthalsäuredialdehyd (I). Er erhielt hierbei Terephthalsäure (II), p-Oxymethylbenzoesäure (III) und Xylylenglykol (IV). Die Reaktion verläuft also in diesem Fall sicher nicht intramolekular, da sonst ausschließlich p-Oxymethylbenzoesäure gebildet worden wäre. Dagegen wird aus o-Phthalsäure-dialdehyd (V) nach J. THIELE und O. GÜNTHER⁵ nur Phthalid (VI) gebildet, so daß man hier eine intramolekulare Oxydoreduktion wohl mit Sicherheit annehmen darf.



Auch Glyoxal und seine Monosubstitutionsprodukte, die α -Ketoaldehyde, erleiden außerordentlich leicht die CANNIZZAROSCHE REAKTION, wobei sich ausschließlich eine Oxysäure bildet. Der Reaktionsmechanismus ist jedoch hierbei ver-

¹ Liebigs Ann. Chem. 8, 253 (1832).

² Liebigs Ann. Chem. 88, 129 (1853).

³ Bei der Umsetzung der Aldehyde wird bisweilen in der Literatur statt Disproportionierung auch der Ausdruck „Dismutierung“ gebraucht.

⁴ Liebigs Ann. Chem. 281, 373 (1895).

⁵ Liebigs Ann. Chem. 347, 108 (1906).

wickelter als beim Phthalaldehyd, wie weiter unten gezeigt wird. DEBUS¹ setzte Glyoxal mit wässrigen Alkalien und mit Kalkmilch um und erhielt Glykolsäure. MÜLLER und v. PECHMANN² stellten fest, daß Phenylglyoxal unter denselben Bedingungen in Mandelsäure umgewandelt wird. EVANS³ fand, daß man diese Umsetzung auch durch Kochen mit wässriger Kupferacetatlösung bewirken kann. Nach DENIS⁴ wird Methylglyoxal sogar schon beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung in Milchsäure verwandelt. Dieselbe Umwandlung wird durch Hefenextrakte oder Organbrei schon bei gewöhnlicher Temperatur hervorgerufen.

Schon CANNIZZARO⁵ hatte festgestellt, daß o-Oxybenzaldehyd, der Salicylaldehyd, durch Alkalien nicht disproportioniert wird. In der Folgezeit war man zu der Annahme gekommen, daß sämtliche aromatischen Oxyaldehyde die CANNIZZAROSCHE Reaktion nicht geben. G. LOCK⁶ stellte jedoch fest, daß m-Oxybenzaldehyd ohne Schwierigkeiten disproportionierbar ist. Beim o- und p-Oxybenzaldehyd dagegen gelingt es auch nicht, die Reaktion durch Anwendung höherer Temperatur zu erzwingen, da diese Aldehyde nach LOCK⁷ durch Alkalien bei auffällig niedriger Temperatur dehydriert werden. Weiterhin stellte LOCK⁸ ausgedehnte Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten auf die Disproportionierungsgeschwindigkeit aromatischer Aldehyde an.

Wenn man ein Gemisch zweier Aldehyde mit Alkalien behandelt, so kann unter Umständen die Disproportionierung so verlaufen, daß der eine Aldehyd fast ausschließlich in die Säure, der andere dagegen in den Alkohol verwandelt wird. Auf eine derartige Beobachtung gründen D. DAVIDSON und M. T. BOGERT⁹ ein Reduktionsverfahren für aromatische Aldehyde; dieselben werden im Gemisch mit Formaldehyd fast ausschließlich in die entsprechenden Alkohole verwandelt.

Eine wesentliche Erweiterung der CANNIZZAROSCHEN Reaktion gelang M. DELÉFINE und A. HOBEAU¹⁰. Nach ihren Untersuchungen wird die Umsetzungsgeschwindigkeit bei der CANNIZZAROSCHEN Reaktion in vielen Fällen durch Zusatz von Nickel-Katalysatoren außerordentlich erhöht. Dadurch hat man die Möglichkeit, in sehr schwach alkalischen Lösungen zu arbeiten, in denen sonst eine Umsetzung nicht mehr zu erzielen ist. Unter diesen Bedingungen läßt sich die CANNIZZAROSCHE Reaktion sogar auf Zucker übertragen, z. B. wurde Galactose in Dulcitol und Galactonsäure verwandelt. Platin-Katalysatoren sind weniger geeignet, da sie eine einfache Dehydrierung der Aldehyde begünstigen¹¹.

Bei einer Variation der CANNIZZAROSCHEN Reaktion, die von CLAISEN zuerst angewandt wurde, treten an Stelle der Alkalien Metallalkoholate; hierbei arbeitet man entweder in einem wasserfreien Lösungsmittel oder verzichtet überhaupt auf die Anwendung eines solchen. Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Benzaldehyd in absolut-methylalkoholischer Lösung erhielt CLAISEN¹² ein

¹ Liebigs Ann. Chem. 102, 26 (1857).

² Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 2558 (1889).

³ Amer. chem. J. 25, 122 (1906).

⁴ Amer. chem. J. 33, 584 (1907).

⁵ Liebigs Ann. Chem. 98, 188 (1856).

⁶ Ber. deutsch. chem. Ges. 62, 1177 (1929).

⁷ Ber. deutsch. chem. Ges. 61, 2334 (1928).

⁸ Mh. Chem. 55, 307 (1930); 62, 178 (1933); 64, 341 (1934); 67, 320 (1936); 68, 51 (1936).

⁹ J. Amer. chem. Soc. 57, 905 (1935).

¹⁰ Bull. Soc. chim. France (5) 4, 1524 (1937).

¹¹ Beschleunigende Wirkung von Ketonen auf die Dismutierung von Formaldehyd: TSCHELINZEW, TILITSCHENKO: Chem. Zbl. 1935 II, 2209. — TILITSCHENKO: Ebenda 1938 II, 1027; 1940 II, 3013.

¹² Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 646 (1887).

Gemisch von Benzoesäure-benzylester, Benzoesäure-methylester und Benzylalkohol. Bei der Anwendung von Natriumbenzylat wurde reiner Benzoesäure-benzylester neben wenig Benzylalkohol erhalten. Benzoesäure-benzylester ließ sich unter dem katalytischen Einfluß von Natriummethylat mit Methylalkohol ohne Schwierigkeiten teilweise umestern, ebenso der Methylester mit Natriumbenzylat. CLAISEN kommt auf Grund dieser Tatsachen zu dem Schluß, daß sich aus dem Ester und dem Alkoholat ein Additionsprodukt bildet, und zwar wird dieselbe Verbindung von beiden Estern ausgehend erhalten. CLAISEN nimmt an, daß sich dasselbe Additionsprodukt auch aus zwei Molekülen Aldehyd und einem Molekül Alkoholat bildet.

W. TISCHTSCHENKO¹ ersetzte bei der Reaktion nach CLAISEN das Natriumalkoholat durch Aluminiumalkoholat. Hierdurch wurde es möglich, die Reaktion auch auf aliphatische Aldehyde zu übertragen, da die Aluminiumalkoholate Aldolisierungen und Kondensationen nur sehr wenig katalysieren. Durch Einwirkung von Aluminiummethylat auf Trioxymethylen wurde in fast quantitativer Ausbeute Ameisensäure-methylester erhalten. Aus Benzaldehyd bildet sich unter dem Einfluß von Aluminiumäthylat Benzoesäure-benzylester, daneben wenig Benzoesäureäthylester und Benzylalkohol. Acetaldehyd und Aluminiumäthylat ergab Essigsäure-äthylester, daneben Aldol und Crotonaldehyd, die sich wiederum in den verschiedensten Weisen an Disproportionierungen beteiligten. Die Untersuchungen wurden noch auf Propionaldehyd, Isobutyraldehyd, Isovaleraldehyd, Oenanthol, Chloral, Bromal, Bromisobutyraldehyd und Dinitrobenzaldehyde ausgedehnt², die alle in ähnlicher Weise in die entsprechenden Ester verwandelt wurden. CHILD und ADKINS³ untersuchten die Reaktionsgeschwindigkeit derartiger Esterbildungen unter weitgehender Variation der Versuchsbedingungen. Ausgedehnte Untersuchungen wurden auch der Umsetzung von Aldehydgemischen mit Aluminiumalkoholat gewidmet⁴.

Die weitere Entwicklung dieser Disproportionierung mit Alkoholat führten MEERWEIN, VERLEY und PONNDORF zu dem Reduktionsverfahren für Carbonylverbindungen mit Alkohol und Alkoholat. Der enge Zusammenhang der beiden Verfahren kommt auch in einer Übereinstimmung der Formulierung des Reaktionsmechanismus zum Ausdruck; es sei hierbei auf das Studium der Original-literatur hingewiesen⁵.

H. WIELAND⁶ glaubt, daß der Reaktionsmechanismus der CANNIZZAROSCHEN Reaktion und der Esterbildung nach CLAISEN-TISCHTSCHENKO zusammengefaßt werden kann. Er sagt: „Die wahre CANNIZZAROSCHE Reaktion (mit starkem Alkali) denke ich mir so verlaufend, daß als erstes Reaktionsprodukt der Ester gebildet wird, der dann weiter verseift wird.“ F. HABER und R. WILLSTÄTTER⁷ nahmen in Analogie mit dem Mechanismus der Autoxydation der Aldehyde an, daß bei der CANNIZZAROSCHEN Reaktion eine Kettenreaktion vorliege. Diese Ansicht hat sich jedoch nicht halten lassen.

C. POMMERANZ⁸ bestimmte die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Disproportionierung des Benzaldehyds. Da er jedoch in alkoholischer Lösung

¹ Chem. Zbl. 1906 II, 1309.

² Chem. Zbl. 1906 II, 1552.

³ J. Amer. chem. Soc. 47, 798 (1925).

⁴ F. F. NORD: Biochem. Z. 106, 275 (1920). — N. A. ORLOFF: Bull. Soc. chim. France (4) 85, 360 (1924). — C. ENDOCH: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 44, 866 (1925). — R. NAKAI: Biochem. Z. 152, 258 (1924). — Verstärkende Wirkung von $ZnCl_2$ auf das Al-alkoholat vgl. Wacker AG., F. P. 742 924 (Chem. Zbl. 1933 II, 279).

⁵ Siehe S. 801.

⁶ Ber. deutsch. chem. Ges. 47, 2039 Anm. 4 (1914).

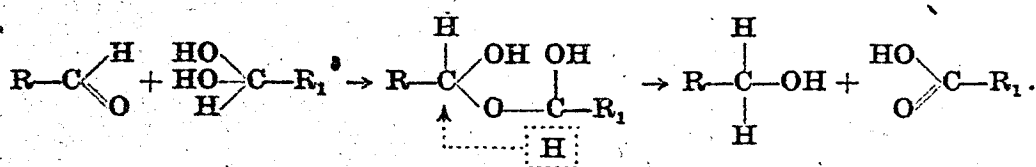
⁷ Ber. deutsch. chem. Ges. 64, 2851 (1931).

⁸ Mh. Chem. 21, 391 (1900).

arbeitete, ist bei der Auswertung der Resultate Vorsicht angebracht, da Alkohol verzögernd auf die Umsetzung einwirkt. POMMERANZ glaubt auf Grund seiner Ergebnisse aussagen zu können, daß sich primär ein Additionsprodukt von zwei Molekülen Aldehyd und einem Molekül Kaliumhydroxyd bildet. K. H. GEIB¹ untersuchte die Disproportionierung des Furfurols, dessen Löslichkeit in Wasser genügend groß ist, um im homogenen System arbeiten zu können. Er bestimmte die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Laugen- und Aldehydkonzentration und der Temperatur. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Anwendung von Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd ist praktisch gleich; Bariumhydroxyd zeigt diese Übereinstimmung nicht. In 60proz. alkoholischer Lösung beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit nur ein Fünftel. Die umgesetzte Aldehydmenge ist eine quadratische Funktion sowohl der Aldehyd- wie der Laugenkonzentration. Auf Grund dieser Ergebnisse kommt der Verfasser zu folgender Vorstellung vom Reaktionsmechanismus: 1. Es sind nur die OH-Ionen an der Reaktion beteiligt, 2. in einer zu einem vorgelagerten Gleichgewicht führenden sehr schnellen Reaktion lagern sich die OH-Ionen an den Aldehyd an unter Bildung eines Aldehydhydrat-Anions, 3. ein Zusammenstoß zweier solcher Anlagerungsprodukte führt die Reaktion herbei.

Einen ganz neuen Weg zur Feststellung des Reaktionsmechanismus der CANNIZZAROSchen Reaktion gingen H. FREDENHAGEN und K. F. BONHOEFFER². Sie nahmen die Disproportionierung von Benzaldehyd, Formaldehyd und Glyoxal in *schwerem Wasser* vor. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen basieren auf der Erkenntnis, daß alle organischen Verbindungen diejenigen Wasserstoffatome, die an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden sind, mit außerordentlich großer Geschwindigkeit gegen die Wasserstoffatome des als Lösungsmittel dienenden Wassers austauschen, die am Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome jedoch nicht. Die Feststellung eines Einbaues von Deuterium geschieht durch Verbrennung der Substanz und Bestimmung des Deuterium-Gehaltes des hierbei gebildeten Wassers. Es wurde gefunden, daß die am Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome der bei der Reaktion gebildeten Alkohole in keinem Fall aus Deuterium bestehen, d. h. daß die Übertragung der Wasserstoffatome direkt zwischen den zwei Aldehydmolekülen und nicht durch Vermittlung des Lösungsmittels erfolgt.

Diese Resultate lassen sich am besten durch das von MEERWEIN und SCHMIDT³ gegebene Reaktionsschema der Halbacetalspaltung wiedergeben. Auch die Ergebnisse von GEIB lassen sich hiermit in Übereinstimmung bringen.



Bei der Disproportionierung des *Glyoxals* muß man von der Annahme einer intramolekularen Oxydoreduktion abgehen, da hierbei die Mitwirkung der Lösungsmittelmoleküle unvermeidlich wäre. Da jedoch als einziges Reaktionsprodukt Glykolsäure entsteht, muß der Mechanismus der intermolekularen Oxydoreduktion irgendeiner Einschränkung unterworfen sein. Die Verfasser nehmen daher die Bildung eines dimolekularen cyclischen Zwischenproduktes an.

¹ Z. physik. Chem., Abt. A 169, 41 (1934).

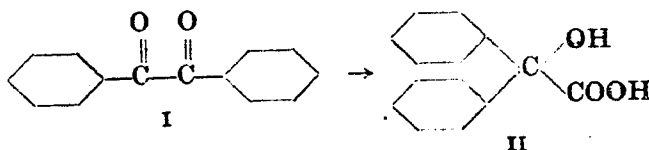
² Z. physik. Chem., Abt. A 181, 379 (1938).

³ Liebigs Ann. Chem. 444, 230 (1925).

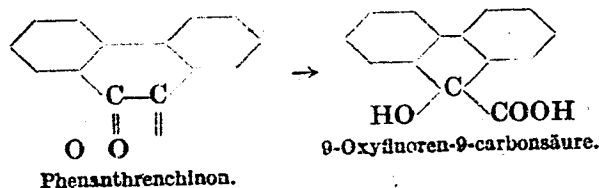
VII. Benzilsäure-Umlagerung.

Wenn man im Glyoxal beide Wasserstoffatome durch Substituenten ersetzt, wobei man zu den α -Diketonen kommt, so ist eine Disproportionierung nach Art der CANNIZZAROSCHEN Reaktion unmöglich geworden. Dennoch findet bei derartigen Substanzen eine intramolekulare Oxydoreduktion statt; diese hat allerdings eine Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts zur Folge. Diese Umlagerung wird nach dem zuerst aufgefundenen Beispiel Benzilsäure-Umlagerung genannt. Ihr Anwendungsbereich erstreckt sich auf fast alle α -Diketone; auch hier kann nur eine Anzahl charakteristischer Beispiele gegeben werden.

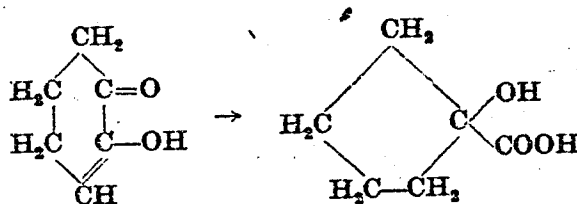
J. v. LIEBIG¹ stellte fest, daß sich Benzil (I) beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in Benzilsäure (II) umlagert.



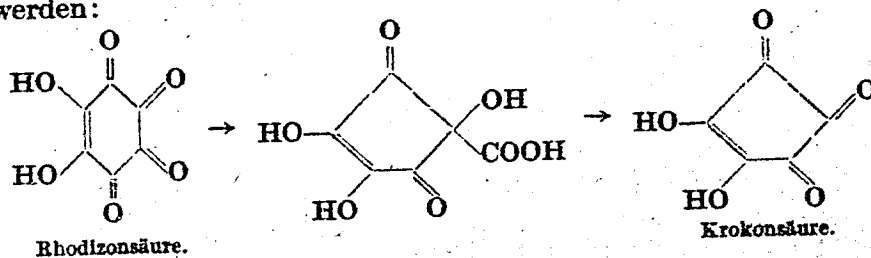
A. v. BAEYER² untersuchte die Umlagerung des Phenanthrenchinons:



Auch hydroaromatische α -Diketone erleiden die Benzilsäure-Umlagerung, obwohl man sie nach WALLACH³ als Mono-enole formulieren muß.



Polyoxoverbindungen können ebenfalls der Benzilsäure-Umlagerung unterworfen werden:



Man kann bei der Umlagerung der Rhodizonsäure die entsprechende Oxy-carbonsäure nicht fassen, da sie sofort Kohlendioxyd abspaltet; das dabei entstehende Produkt oxydiert sich außerordentlich leicht zur Krokonsäure.

Auch heterocyclische α -Diketone, bei denen ein Heteroatom mit einem Kohlenstoffatom einer Carbonylgruppe verknüpft ist, erleiden Benzilsäure-Umlagerung, wie H. BILTZ, M. HEYN und M. BERGIUS⁴ am Beispiel des Alloxans

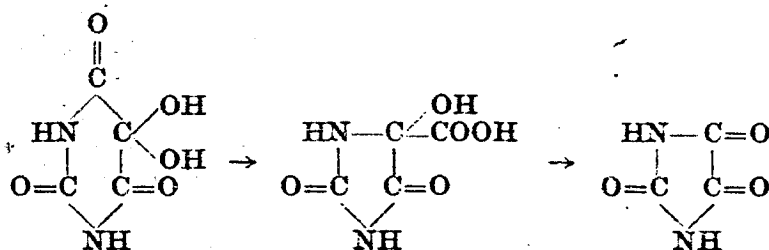
¹ Liebigs Ann. Chem. 25, 27 (1838).

² Ber. dtsh. chem. Ges. 10, 125 (1877).

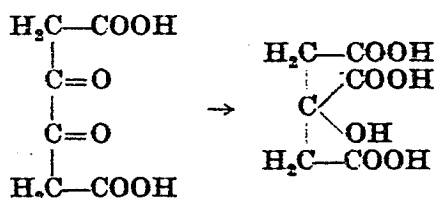
³ Liebigs Ann. Chem. 414, 296 (1918); 437, 148 (1924).

⁴ Liebigs Ann. Chem. 413, 68 (1916).

gezeigt haben. Die Tatsache, daß eine Ketogruppe in der Hydratform vorliegt, beeinträchtigt die Reaktion nicht.



Auch im Organismus dürfte die Benzilsäure-Umlagerung in manchen Fällen eine Rolle spielen. Nachdem FR. KNOOP und A. WINDAUS die Anschauung geäußert hatten, daß die Citronensäure in der Natur durch Benzilsäure-Umlagerung eines Zuckerabbauproduktes gebildet wird, gelang es H. FRANZEN und F. SCHMITT¹, folgende zur Citronensäure führende Reaktion experimentell durchzuführen.



A. SCHEUING² hat zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Benzilsäure-Umlagerung viel beigetragen. Es gelang ihm, ein Anlagerungsprodukt aus einem Molekül Benzil und einem Molekül Kaliumhydroxyd darzustellen. Aus der Tatsache, daß sich dieses Anlagerungsprodukt langsam schon bei 0° in einigen Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und fast augenblicklich bei 80° in benzil-saures Kalium umlagert, geht hervor, daß es ein Zwischenprodukt der Umlagerung von Benzil in Benzilsäure darstellt.

α -Oxyaldehyde bzw. ihre Halogenwasserstoffsäureester gehen nach N. F. DANILOW und E. VENUS-DANILOWA unter geeigneten Versuchsbedingungen in Carbon-säuren über. Dicyclohexyl-bromacetaldehyd³ gibt beim Behandeln mit Silberoxyd in wässriger Suspension Dicyclohexyl-essigsäure. α -Brom- β -phenylpropionaldehyd⁴ geht bei der Behandlung mit Silberoxyd oder Bleioxyd in Phenylpropionsäure und den entsprechenden Glykolaldehyd über. α -Oxyisobutyraldehyd⁵ gibt beim Behandeln mit Bleioxyd Isobuttersäure in einer Ausbeute von 40—45% d. Th. neben anderen Umlagerungsprodukten. 2-Halogen-glucose⁶ geht bei der Behandlung mit Bleioxyd in Glucodesonsäure über.

VIII. Oxydationen mit Metallkatalysatoren.

Auch unter dem Einfluß von Metallkatalysatoren können organische Substanzen Oxydoreduktionen erleiden. Hauptsächlich treten hierbei Dihydro- und Tetrahydroderivate aromatischer Verbindungen in Reaktion. Man muß allerdings bei derartigen Reaktionen immer im Auge behalten, daß unter Umständen der Eindruck entsteht, daß eine Oxydoreduktion vorliegt, auch wenn die Gesamt-

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 222 (1925).

² Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 252 (1923).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2653 (1929).

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2765 (1930).

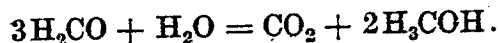
⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 24 (1934).

⁶ S. N. DANILOW, A. M. HACHOKIDSE: Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2130 (1936).

reaktion aus einer Dehydrierung und einer vollständig unabhängig davon verlaufenden Hydrierung besteh. Das Vorliegen einer Oxydoreduktion kann nur dann als sichergestellt gelten, wenn unter Versuchsbedingungen gearbeitet wurde, bei denen die Dehydrierung oder die Hydrierung allein nicht verlaufen würde.

N. ZELINSKY und N. GLINKA¹ fanden, daß sich im Verlauf der Hydrierung von Δ_1 -Tetrahydroterephthalsäure-dimethylester mit Palladiumschwarz in ätherischer Lösung neben Hexahydroterephthalsäure-ester Terephthalsäure-ester bildet. Diese Disproportionierung scheint an den Vorgang der Hydrierung gebunden zu sein, denn beim Schütteln der ätherischen Lösung des Tetrahydroesters mit dem Katalysator ohne Wasserstoffzufuhr findet diese Disproportionierung nicht statt. Dagegen fand H. WIELAND², daß eine Benzollösung von Dihydronaphthalin beim Schütteln mit Palladiumschwarz schon in einigen Stunden vollständig in Naphthalin und Tetralin disproportioniert ist. Nach J. BÖESEKEN³ wird Cyclohexen durch Palladiumschwarz ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur in ein Gemisch von Cyclohexan und Benzol verwandelt. Dieselbe Umsetzung erzielt man mit Nickelkatalysator bei 180°. Da jedoch bei dieser Temperatur die Dehydrierung hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe schon ziemlich rasch verläuft, könnte der Umsetzung in diesem Fall auch eine unabhängig voneinander verlaufende Dehydrierung und Hydrierung zugrunde liegen. E. F. ARMSTRONG und TH. P. HILDITCH⁴ behandeln ein Gemisch von Cyclohexanol und Zimtsäuremethylester mit Nickelkatalysator bei 180°. Eine Umsetzung erfolgte nur, wenn die Komponenten flüssig waren. Es wurden 10% der Ausgangssubstanz in Phenylpropionsäure-methylester und Cyclohexanon umgewandelt.

E. MÜLLER⁵ fand, daß Formaldehyd in wässriger Lösung durch Osmium in Methylalkohol und Kohlendioxyd übergeführt wird nach der Gleichung:



Nach LEVENE und CHRISTMAN⁶ wird Glucosamin bei Gegenwart von Platin und Wasserstoff in ein äquimolekulares Gemisch von Aminosorbit und Aminosäure verwandelt.

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2305 (1911).

² Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 486 (1912).

³ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 37, 255 (1918).

⁴ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 96, 322 (1919).

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 3214 (1921).

⁶ J. biol. Chemistry 120, 575 (1937); Chem. Zbl. 1938 II., 528.