



Doctoral Thesis

Ueber kompetitive Oxydationsreaktionen in Zweiphasensystemen

Author(s):

Oberhänsli, Peter

Publication Date:

1960

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000088872> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 3020

**I. Über kompetitive Oxydationsreaktionen
in Zweiphasensystemen**

**II. Versuche zur oxydativen Cyclisation
von Polyenverbindungen**

V o n d e r
E i d g e n ö s s i s c h e n T e c h n i s c h e n
H o c h s c h u l e i n Z ü r i c h

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

PETER OBERHÄNSLI

dipl. Ing.-Chem. E. T. H.

von Küsnacht/ZH und Engwilen-Wäldi/TG

Referent: Herr Prof. Dr. V. Prelog

Korreferent: Herr P.-D. Dr. A. Eschenmoser

Juris-Verlag Zürich

1960

Zusammenfassung

A. Ueber kompetitive Oxydationsreaktionen in Zweiphasensystemen

Im allgemeinen wird die spezifische Reaktivität von funktionellen Gruppen einer gegebenen Molekel u. a. von sterischen und elektronischen Faktoren beeinflusst, die ihren Ursprung in der spezifischen Konstitution der näheren Umgebung dieser Gruppen haben. Im Gegensatz dazu können bei Reaktionen zwischen einer festen und einer flüssigen bzw. gasförmigen Phase (z.B. katalytische Hydrierung) auch vom Reaktionszentrum weit entfernte Gruppen einen entscheidenden Einfluss auf die Natur der gebildeten Reaktionsprodukte ausüben.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Frage untersucht, ob auch Fälle realisierbar sind, in denen die Gesamtstruktur einer bestimmten Molekel den Reaktionsverlauf an der Grenzfläche zwischen zwei flüssigen Phasen massgebend beeinflusst. Besonders interessant wurde diese Fragestellung durch den Umstand, dass die Struktur einer derartigen Grenzfläche durch Beladung mit verschiedenartigen oberflächenaktiven Stoffen variiert werden kann.

Als Modellschubstanz verwendete man $3\beta, 11\alpha$ -Dihydroxy-androstan und untersuchte die relativen Oxydationsgeschwindigkeiten der beiden Hydroxygruppen mit Chromsäure 1) in homogener Lösung, 2) im System Wasser/Hexan ohne Zusatz einer oberflächenaktiven Substanz und 3) im System Wasser/Hexan mit Zusatz verschiedener oberflächenaktiver Verbindungen.

Für das Verhältnis der Oxydationsgeschwindigkeiten

$$\frac{k_{11\alpha}}{k_{3\beta}} \sim \frac{\text{Ausbeute an } 3\beta\text{-Hydroxy-11-keto-androstan}}{\text{Ausbeute an 3-Keto-11}\alpha\text{-hydroxy-androstan}}$$

wurden in den drei verschiedenen Systemen folgende Werte gefunden:

System 1	Homogene Lösung (Eisessig-Wasser)	~15,7
System 2	Wasser/Hexan ohne Zusatz einer oberflächenaktiven Substanz	~24
System 3	Wasser/Hexan mit Zusatz verschiedener oberflächenaktiver Verbindungen	~1,6-2,1

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass in System 1 und 2 ähnliche Verhältnisse bezüglich der relativen Oxydationsgeschwindigkeiten vorliegen. Dagegen zeigte es sich, dass in System 3 eine relative Vergrößerung der Oxydationsgeschwindigkeit in 3β -Stellung um einen Faktor von ca. 10 erreicht wurde.

Dieser Effekt wurde folgendermassen interpretiert: Die Hydroxygruppen der Steroidmolekeln können nur dann mit der Chromsäure reagieren, wenn sie aus dem Innern der Hexanlösung an die Grenzfläche gelangen. Diese ist mit oberflächenaktiven Molekeln belegt, welche von den Steroidmolekeln zuerst verdrängt werden müssen, was eine bestimmte Destabilisierung des Systems nach sich zieht. Das Ausmass dieser Destabilisierung hängt von der Orientierung der Steroidmolekel bezüglich der Grenzfläche ab: Lagert sich die längliche Steroid-"Platte" "senkrecht" zur Grenzfläche an, so muss weniger Verdrängungsarbeit als bei einer "quer"-Anlagerung geleistet werden. Aus diesem Grunde wird die "senkrecht"-Anlagerung der Molekel und damit die Oxydation der 3β -Hydroxygruppe energetisch bevorzugt sein.

Dabei ist zu betonen, dass die Pauschalgeschwindigkeit der Oxydation in diesem System kleiner als die entsprechende in homogenem Milieu ist. Da aber die Oxydationsgeschwindigkeit in 11α -Stellung aus den oben angeführten Gründen stärker reduziert wird als die in 3β -Stellung, kann man trotzdem von einer relativen Vergrösserung der Oxydationsgeschwindigkeit $k_{3\beta}$ sprechen.

Ein derartiger selektiver Oxydationseffekt an einer speziell präparierten Grenzfläche wurde unseres Wissens bisher noch nicht beobachtet.

B. Versuche zur oxydativen Cyclisation von Polyenverbindungen

Zwecks Studium der Möglichkeiten einer oxydativen Cyclisation terpenoider Polyenverbindungen in vitro wurden folgende Wege beschritten:

Man unterwarf 2,6-Dimethyl-2,3-epoxy-10-keto-undecadien-(6,8) (Pseudojonon-epoxyd) und verwandte Substanzen den Bedingungen einer säurekatalysierten Cyclisation. Dabei erhielt man komplizierte Gemische von isomerisierten bzw. hydrolysierten aliphatischen Verbindungen und anderen höher sauerstoffhaltigen Substanzen, die nicht genauer untersucht wurden. Die gewünschte Verbindung vom Typus des 6-Hydroxy-jonons konnte nicht isoliert werden.

Man behandelte trans-Geraniumsäure-methylester mit Jod in Benzol. Statt des erwarteten Jodcyclogeraniumsäure-methylesters bildeten sich jedoch überraschenderweise in guter Ausbeute α - und β -Cyclogeraniumsäure-methylester, d.h. die Produkte, die bis anhin auf diesem Wege nur durch säurekatalysierte Cyclisation zugänglich waren. Man stellte deshalb die Hypothese auf, dass J^+ wie eine Lewis-Säure die Cyclisation einleite, während der Reaktion aber - in Gegenwart der Jod-Anionen - durch ein bei der Cyclisation freigewordenes Proton elektrophil substituiert und damit aus der cyclisierten Molekel entfernt werde.

Um diese Hypothese zu stützen, unterwarf man trans-Geraniumsäure-methylester der Cyclisation mit einer eigentlichen Lewis-Säure, nämlich Bortrifluorid-ätherat.

Es gelang zu zeigen, dass auch hier der Komplex Bortrifluorid/cyclisierte Molekel durch während der Reaktion gebildete Protonen auf dem Wege der elektrophilen Substitution gespalten wird.

Eine eigentliche oxydative Cyclisation der untersuchten Modellverbindungen konnte nicht erzielt werden.