

170. Eine neue Modifikation der Reaktion nach Oppenauer¹⁾von **A. Lauchenauer²⁾** und **H. Schinz.**

(2. V. 49.)

Einleitung.

Das von *H. Meerwein* und *R. Schmidt³⁾*, *A. Verley⁴⁾*, sowie *W. Ponndorf⁵⁾* aufgefundene Redoxsystem



gestattet, einerseits Aldehyde und Ketone zu Alkoholen zu reduzieren (Reduktion nach *Meerwein-Ponndorf*), anderseits primäre und sekundäre Alkohole zu Carbonylverbindungen zu dehydrieren (Oxydation nach *Oppenauer*). Im ersten Fall wird das Gleichgewicht durch fortlaufendes Abdestillieren des verbrauchten Wasserstoffdonators (z. B. Aceton) zugunsten des darzustellenden Alkohols verschoben. Im zweiten Fall ist die Entfernung des verbrauchten Wasserstoffakzeptors (z. B. Isopropylalkohol) nicht möglich, da sein Siedepunkt höher liegt als der des unverbrauchten (Aceton). Nach *R. Oppenauer⁶⁾* erreicht man hier die Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der darzustellenden Carbonylverbindung durch Verwendung eines grossen Überschusses an Akzeptor.

Die Oxydation nach *Oppenauer*, welche ursprünglich zur Darstellung von Steroidketonen entwickelt wurde⁷⁾, hat gegenüber der Reduktion nach *Meerwein-Ponndorf* gewisse Nachteile:

1. Durch die grosse Verdünnung mit überschüssigem Oxydationsmittel (meist Aceton) sinkt der Siedepunkt des Gemisches. Zur Oxydation ist dann langes Kochen nötig. Auch so reagieren in der Regel nur α, β -ungesättigte Alkohole in befriedigender Weise, während gesättigte und solche mit entfernterer Lage der Doppelbindung kaum angegriffen werden⁸⁾.

¹⁾ Vgl. die vorläufige Notiz *Helv.* **31**, 2235 (1948).

²⁾ Vgl. Diss. *A. Lauchenauer*, E.T.H., Zürich. ³⁾ *A.* **444**, 221 (1925).

⁴⁾ *Bl.* [4] **37**, 537 (1925).

⁵⁾ *Z. angew. Ch.* **39**, 138 (1926).

⁶⁾ *R.* **56**, 137 (1937). *Oppenauer* schreibt für die Oxydation Anwendung von Aluminium-tert.-butylat vor.

⁷⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung von *Th. Bersin*, *Z. angew. Ch.* **53**, 266 (1940).

⁸⁾ Vgl. *J. W. Batty*, *A. Burawoy*, *S. H. Harper*, *J. M. Heilbron* und *W. E. Jones*, *Soc.* **1938**, 175; *H. L. Simon*, Diss. E.T.H. 1948, S. 26; *Ch. A. Vodoz*, Diss. E.T.H., erscheint demnächst im Druck. Nach *Yamashita*, *Honjo* und *Shimano*, *J. Chem. Soc. Japan* **63**, 1338 (1942) reagieren dagegen auch gesättigte Alkohole, z. B. Heptylalkohol; doch liegen die Ausbeuten unter 10%.

2. Die aus primären Alkoholen entstehenden Aldehyde lassen sich nicht isolieren, da sie sich mit dem Oxydationsmittel (Aceton, Diäthylketon, Cyclohexanon) unter Verlust von Wasser direkt zu $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Ketonen kondensieren¹⁾.

Es sind allerdings einige Varianten der *Oppenauer*'schen Arbeitsweise bekannt, welche diese Nachteile beheben sollen.

Verwendet man nach *J. M. Heilbron* und Mitarbeitern²⁾ als Oxydationsmittel Diisopropylketon, so ist eine Kondensation mit dem entstandenen Aldehyd nicht mehr möglich. Das genannte Keton ist aber so reaktionsträg, dass die auf diese Weise erhaltenen Ausbeuten gering sind.

Eine andere Variante, mit Chinon, scheint nach Angaben von *Yamashita* und *Matsumura*³⁾ ebenfalls nicht durchwegs günstige Resultate zu ergeben. Ein von uns selbst auf diese Weise ausgeführter Oxydationsversuch an Citronellol lieferte übrigens statt Citronellal ein anderes Produkt, welches vielleicht aus Isopulegon bestand.

R. R. Davies und *H. H. Hodgson*⁴⁾ schlugen vor, das Redoxgleichgewicht nicht durch einen Überschuss an Oxydationsmittel, sondern durch Abdestillieren des bei der Reaktion entstehenden Aldehyds zu verschieben. Als Wasserstoffakzeptor wird ein anderer Aldehyd (Benzaldehyd, Zimtaldehyd) verwendet, der einen höhern Siedepunkt besitzt als derjenige, welcher bei der Reaktion entsteht. Ein Teil der Oxyverbindung wird mittels metallischem Aluminium ins Aluminat verwandelt, das als Katalysator wirken soll. Ein so zusammengesetztes Reaktionsgemisch reagiert infolge des höhern Siedepunktes kräftiger als die stark verdünnte *Oppenauer*-Mischung. Überdies wird die Oxydation auch durch die grosse Reaktionsfähigkeit der verwendeten aromatischen Aldehyde erleichtert. Das eine der von diesen Autoren beschriebenen Beispiele, die Darstellung von Benzaldehyd aus Benzylalkohol⁵⁾ mittels Zimtaldehyd, wurde

¹⁾ *J. W. Batty, A. Burawoy, S. H. Harper, J. M. Heilbron* und *W. E. Jones* l. c.; *H. Schinz, L. Ruzicka, C. F. Seidel* und *Ch. Tavel*, *Helv.* **30**, 1810 (1947); *N. A. Milas, F. X. Grossi, S. E. Penner* und *S. Kahn*, *Am. Soc.* **70**, 1292 (1948); *F. Zobrist* und *H. Schinz*, *Helv.* **32**, 1192 (1949).

²⁾ *E. Haworth, J. M. Heilbron, W. E. Jones, A. L. Morrison* und *J. B. Polya*, *Soc.* **1939**, 128; *J. M. Heilbron, A. W. Johnson* und *W. E. Jones*, *Soc.* **1939**, 1560. Aus Zimt-alkohol wurden z. B. nur 5% Zimtaldehyd erhalten.

³⁾ *J. Chem. Soc. Japan* **64**, 506 (1943), *Chem. Abstr.* **41**, 3753 (1947). Die japanischen Forscher verwenden an Stelle von Aluminiumalkoholat Phenolat; die Reaktion wird in Benzol ausgeführt. Sie erhielten z. B. 5% Ausbeute an Heptaldehyd. Die aromatischen Aldehyde entstanden mit Ausbeuten von 50—60%, Citral mit 38%. Wir verdanken die experimentellen Angaben aus dem schwer zugänglichen japanischen Original der Freundlichkeit von Herrn Dr. *C. Djerassi*, *Ciba Pharmaceutical Products*, Summit, N. J., USA.

⁴⁾ *J. Soc. Chem. Ind., Transact.* **62**, 109 (1943).

⁵⁾ Das zweite Beispiel betrifft die Darstellung von n-Butyraldehyd aus Butyl-alkohol. Andere Substanzen wurden von *Davies* und *Hodgson* nicht untersucht.

übrigens schon 20 Jahre früher von *Ponndorf*¹⁾ in ungefähr der gleichen Weise ausgeführt. Sowohl *Davies* und *Hodgson* als auch *Ponndorf* verwendeten einen Überschuss an Oxyverbindung, da beim Abdestillieren des Aldehyds erhebliche Mengen Alkohol mitgerissen werden. Deshalb ist die Methode zur präparativen Darstellung von Aldehyden nur in beschränktem Mass anwendungsfähig²⁾.

Eine neue Methode zur Darstellung von Aldehyden.

Unser neues Verfahren beruht auf dem von *Ponndorf*, sowie von *Davies* und *Hodgson* angegebenen Prinzip, d. h. der Wasserstoffakzeptor wird so gewählt, dass der darzustellende Aldehyd zu der am tiefsten siedenden Komponente wird und durch Destillation fortlaufend aus dem Gemisch entfernt werden kann. Um die Methode präparativ brauchbar zu machen, war jedoch eine Abänderung nötig. Das Arbeiten mit überschüssiger Oxyverbindung sowie deren vorzeitiges Abdestillieren³⁾ sollten vermieden werden.

Die ganze Menge des zu oxydierenden Alkohols wird durch Umsetzen mit Aluminium-isopropylat im Vakuum bei erhöhter Temperatur in die Aluminiumverbindung übergeführt. Der entstehende Isopropylalkohol wird dabei fortlaufend abgesogen. Auf diese Weise ist es möglich, mit einem Überschuss an Wasserstoffakzeptor (120—190 %) zu arbeiten, und der Alkohol hat keine Möglichkeit, vor der Oxydation abzudestillieren. Das so abgeänderte Verfahren ist die konsequente Umkehrung der Reduktion nach *Meerwein-Ponndorf*.

Zur Darstellung aliphatischer Aldehyde verwendeten wir als Wasserstoffakzeptor meistens Zimtaldehyd, für alicyclische Aldehyde Anisaldehyd. Es wurden auch Versuche mit Piperonal, Veratrumaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd und Benzophenon ausgeführt. Ungeeignet erwiesen sich Benzochinon und Anthrachinon. Das Oxydationsmittel wurde wenn möglich so gewählt, dass es ca. 50° höher siedete, als der bei der Reaktion entstehende Aldehyd, um eine saubere Trennung der beiden Carbonylverbindungen zu ermöglichen. Bei der Darstellung aliphatischer Aldehyde erhielt man bessere Ausbeuten, wenn der Zimtaldehyd während der Reaktion allmählich in das Aluminiumalkoholat eingeleitet wurde. Ein Versuch an Citronellol, bei dem an Stelle des Aluminats das Borat verwendet wurde, blieb ohne Erfolg.

¹⁾ Z. angew. Ch. **39**, 138 (1926).

²⁾ Einige weitere Varianten der *Oppenauer*-Oxydation, die man in der Literatur findet, sind zur Darstellung von Aldehyden ungeeignet, da sie unter Bedingungen arbeiten, bei denen die Aldehyde mit sich selbst kondensieren oder oxydiert werden, z. B. *R. B. Woodward*, *N. L. Wendler* und *F. J. Brutschy*, Am. Soc. **67**, 1425 (1945); *R. Baker* und *D. Stanonis*, Am. Soc. **70**, 2594 (1948); *A. Schönberg* und *A. Mustafa*, Chem. Rev. **40**, 181 (1947).

³⁾ Die von *Davies* und *Hodgson* verwendeten grossen Kolonnen sind zum Arbeiten mit geringen und mittelgrossen Mengen nicht geeignet.

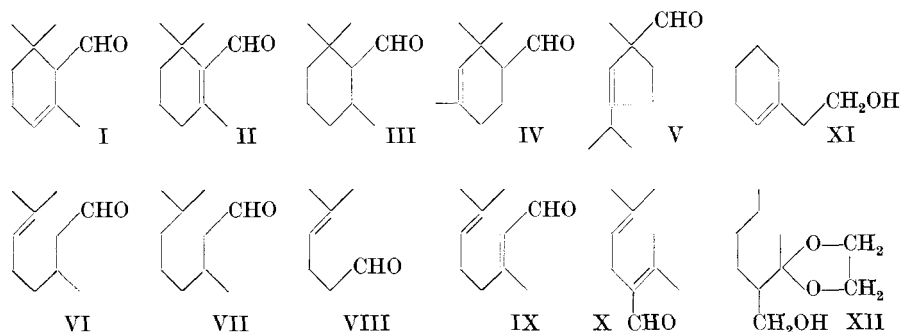
Unsere Beispiele stammen zur Hauptsache aus der Reihe der Monoterpene. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass sich die Methode vor allem zur Darstellung alicyclischer Aldehyde eignet. Bemerkenswert ist, dass die Oxydation bei sterisch stark gehinderten Alkoholen die besten Resultate gibt. Unsere Arbeitsweise hat den weitem Vorteil, dass die Reaktionsdauer gegenüber der *Oppenauer*'schen Methode stark verkürzt ist und eine eigentliche Aufarbeitung wegfällt.

Für Alkohole mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen ist die Anwendbarkeit wegen des Mangels an leicht zugänglichen, hochsiedenden Wasserstoffakzeptoren erschwert. Ein weiterer Nachteil der Methode besteht darin, dass beim Arbeiten mit grössern Mengen die Ausbeuten infolge Verharzung rasch sinken. Die besten Resultate werden mit Ansätzen von 2—10 g erzielt.

Bei der Oxydation von β, γ -ungesättigten Alkoholen ist in gewissen Fällen mit einer Verschiebung der Doppelbindung in die α, β -Stellung beim erhaltenen Aldehyd zu rechnen¹⁾. Das Oxydationsprodukt des Lavandulols besteht wahrscheinlich aus Isolavandulal. Dagegen wurde aus α -Cyclogeraniol reines α -Cyclocitral gewonnen.

Es wurden folgende Aldehyde dargestellt: α -Cyclocitral (I), β -Cyclocitral (II), Dihydro-cyclocitral (III), $\Delta^{3,4}$ -2,2,4-Trimethyl-tetrahydrobenzaldehyd (IV), $\Delta^{2,3}$ -1-Methyl-3-isopropyl-cyclopenten-aldehyd-(1) (V), Citronellal (VI), Dihydrocitronellal (VII), 5-Methylhexen-(4)-al-(1) (VIII), Citral (IX), Isolavandulal (X).

Erfolglos verliefen Versuche mit 1-(β -Oxäthyl)-cyclohexen-(1) (XI) und mit dem Äthylenacetal von 3-Oxymethyl-heptanon-(2) (XII).



Nachstehende Tabelle gibt über das in jedem Fall verwendete Oxydationsmittel, über die Ausbeute (nicht in allen Fällen bestimmt) und die Schmelzpunkte der 2,4-Dinitrophenylhydrazone der erhaltenen Aldehyde Auskunft.

¹⁾ Analog der Bildung von $\Delta^{\alpha, \beta}$ -Ketonen aus $\Delta^{\beta, \gamma}$ -Steroidalkoholen bei der Oxydation nach *Oppenauer*.

Aldehyd	Oxydationsmittel	Ausbeute in %	Smp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons
I	A	66**)	157°
II	A	78**)	172—173°
III	A	64**)	148—149°
IV	A	58**)	164—165°
V*)	A		127—129°
VI	Z	25—35**) 42***)	76°
VII	Z	27—30**) 42***)	93°
VIII*)	Z		133°
IX	P	30***)	134°
X*)	Z		155°

*) Bisher unbekannte Aldehyde.

***) Ausbeute an Aldehyd nach Rektifikation.

****) Ausbeute durch Titration bestimmt.

A = Anisaldehyd, Z = Zimtaldehyd, P = Piperonal.

Wir danken der Firma *Chuit, Naef & Cie., Firmenich & Cie., Secrs.*, Genf, sowie der *Lunge-Stiftung* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

Allgemeine Angaben.

Apparatur.

a) Für alicyclische Aldehyde. Als Reaktionsgefäß dient ein *Vigreux*-Kolben, dessen Inhalt ungefähr dem 4fachen Volumen der zu oxydierenden Alkoholmenge entspricht. Die Länge der mit Asbest isolierten Kolonne beträgt 6—12 cm.

b) Für aliphatische Aldehyde. Das Reaktionsgefäß ist ein Dreihals-Kolben. Der mittlere Ansatz trägt eine *Widmer*-Kolonne. Die eine seitliche Öffnung enthält die Kapillare. Durch die zweite wird ein Π -förmiges, in der Mitte mit Hahn versehenes Rohr eingeführt. Der in den Kolben tretende Rohrteil ist unten ausgezogen und reicht bis fast auf den Boden des Kolbens. Der andere Schenkel taucht in ein Präparatengläschen, welches das Oxydationsmittel enthält. Dieses wird durch das Vakuum in den Kolben eingesogen. Mit Hilfe des Hahns wird die Schnelligkeit der Zufuhr reguliert.

Bei a) und b) wird zwischen Reaktionsgefäß und Wasserstrahlpumpe ein Trockenturm oder eine mit Trockeneis gefüllte Spiralvorlage geschaltet.

Darstellung der Aluminiumverbindung.

Im Reaktionsgefäß wird der zu oxydierende Alkohol mit der berechneten Menge (d. h. $\frac{1}{3}$ Mol) destilliertem Aluminium-isopropylat versetzt. Der Druck wird so weit erniedrigt, dass der Siedepunkt des Alkohols noch mindestens 100° beträgt. Dann erwärmt man das Ganze im Ölbad auf 65—70° und erhöht die Temperatur innerhalb 45—60 Minuten allmählich auf 100—110°. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man zuletzt rasch auf 130—140°, worauf sofort mit der Oxydation begonnen wird, sobald die letzten Reste von festem Isopropylat verschwunden sind.

Oxydation.

Für alicyclische Aldehyde wird die ganze Menge (125—150%) des Oxydationsmittels (z. B. Anisaldehyd) in einem Mal ins Aluminiumalkoholat eingetragen.

Für aliphatische Aldehyde wird das flüssige Oxydationsmittel, z. B. Zimtaldehyd (170—190%), während der Reaktion allmählich ins Aluminium-alkoholat eingeleitet, während feste Oxydationsmittel (z. B. Piperonal) auf einmal eingetragen werden.

Die Wahl des Oxydationsmittels richtet sich in erster Linie nach dem Siedepunkt des darzustellenden Aldehyds. Für Aldehyde mit einem Siedepunkt unter 90° (12 mm) bewährten sich vor allem Anisaldehyd (in der alicyclischen Reihe) und Zimtaldehyd (für aliphatische Verbindungen). Zur Darstellung höher siedender Aldehyde wurden Piperonal, Veratrumaldehyd und Benzophenon verwendet. Alle Oxydationsmittel waren destilliert, resp. umkristallisiert und mit 0,5—1% Hydrochinon stabilisiert.

Die Badtemperatur beträgt zu Beginn der Oxydation mindestens 125° und wird während der Reaktion langsam erhöht. Der Druck wird, wenn möglich, so gewählt, dass der entstehende Aldehyd bei 70—90° übergeht. Genaue Angaben über Druck und Temperatur finden sich bei den einzelnen Beispielen.

Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es wichtig, dass der entstehende Aldehyd möglichst rasch aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert wird, besonders am Anfang, wenn er sich am reichlichsten bildet (gut isolierte Kolonne, Herabsetzen des Druckes, Erhöhen der Badtemperatur).

Beispiele¹⁾.

In den meisten Fällen wurde im rohen Reaktionsprodukt der Aldehydgehalt durch Einwirkung einer 0,5-n. wässrig-alkoholischen Lösung von Hydroxylamin-hydrochlorid (3,5 g Reagens in 5 cm³ Wasser, mit Alkohol auf 100 cm³ aufgefüllt) und Rücktitration mit 0,1-n. Natronlauge bestimmt. Bei den alicyclischen Aldehyden erfolgte die Titration der freigesetzten Salzsäure nach 30 Minuten, bei den aliphatischen sofort. Die mit den reinen Aldehyden erhaltenen Vergleichswerte wurden unter den gleichen Bedingungen bestimmt²⁾. Als Indikator diente Bromphenolblau (Umschlag von gelb auf grün). Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

α -Cyclocitral (1).

3,75 g α -Cyclogeraniol³⁾ (Molgew. 154; $n_D^{20} = 1,4815$) wurden in einem *Vigreux*-Kolben von 20 cm³ Inhalt und 10 cm hoher Kolonne mit 1,66 g Aluminiumisopropylat (Äquiv.-Gew. 204/3) entspr. 100% bei 12 mm auf 70—100° Badtemperatur erhitzt, bis nach ca. 45 Minuten die Gasentwicklung aufhörte. Dann gab man auf einmal 5,1 g Anisaldehyd (Molgew. 136) (155%) zu und erhitzte das Gemisch — immer bei 12 mm — so, dass der Aldehyd langsam abdestillierte:

Zeit Min.	T _{Bad}	T _{Dest}	Dest.geschw.
2	122	76	
4	125	80	12 Tropfen/Min.
9	130	82	8 ..
15	135	77	5 ..
20	150	93	
25	170	97	

Die fraktionierte Destillation ergab:

- 2,05 g; $n_D^{20} = 1,4694$; titriert Aldehydgehalt 86%.
- 0,70 g; $n_D^{20} = 1,4749$; titriert Aldehydgehalt 78%.
- 0,17 g; $n_D^{20} = 1,5098$; enthält Anisaldehyd.

¹⁾ Bei den Angaben der Schmelzpunkte ist die Fadenkorrektur berücksichtigt.

²⁾ Bei den untersuchten alicyclischen Aldehyden lag der unter den erwähnten Bedingungen bestimmte Aldehydgehalt infolge der sterischen Hinderung um ca. 15% unter dem theoretischen Wert.

³⁾ Wir verdanken das Präparat der Firma *Firmenich & Cie.* in Genf.

Da die Titration des reinen Aldehyds $89 \pm 2\%$ ergab, besteht Fraktion 1 aus praktisch reinem Aldehyd. Aus der zweiten, ca. 90-proz. Fraktion konnten durch weitere fraktionierte Destillation neben 0,12 g Cyclogeraniol 0,41 g reines α -Cyclocitral gewonnen werden. Die Gesamtausbeute an reinem Aldehyd betrug also 2,46 g entspr. 66%. Der reine Aldehyd zeigte: Sdp. 75° (12 mm); $d_4^{20} = 0,9251$; $n_D^{20} = 1,4701$; M_D ber. für $C_{10}H_{16}O$ $\bar{1}$ 45,72; gef. 45,92.

2, 4-Dinitro-phenylhydrazon. Gelbe Nadeln aus Chloroform-Methanol, Smp. 157° .

3,778 mg Subst. gaben 7,978 mg CO_2 und 1,964 mg H_2O
 $C_{16}H_{20}O_4N_4$ Ber. C 57,82 H 6,04% Gef. C 57,63 H 5,82%

β -Cyclocitral (II).

Die Aluminiumverbindung wurde aus 5,40 g β -Cyclogeraniol¹⁾ und 2,38 g Aluminiumisopropylat in der gleichen Apparatur und auf gleiche Weise wie bei I hergestellt. Die Oxydation erfolgte mit 5,9 g Anisaldehyd (125%). Es wurde während 30 Minuten auf 140 – 160° Badtemperatur erhitzt und 4,43 g entspr. 82% eines Produktes vom Sdp. 96° (14 mm) erhalten, das aus praktisch reinem Aldehyd bestand. Aldehydgehalt durch Titration gefunden 83%, Blindprobe mit reinem β -Cyclocitral gef. 83%. Bei der fraktionierten Destillation wurden 4,19 g reines Cyclocitral gefunden, entspr. 78% Ausbeute. Ein weiterer Ansatz mit 2,8 g β -Cyclogeraniol ergab 75% Ausbeute an β -Cyclocitral. Sdp. 94° (14 mm); $d_4^{20} = 0,9544$; $n_D^{20} = 1,4961$; M_D ber. für $C_{10}H_{16}O$ $\bar{1}$ 45,72; gef. 46,61; $EM_D = +0,89$.

2, 4-Dinitro-phenylhydrazon. Orange-rote Nadeln aus Chloroform-Methanol, Smp. 172 – 173° .

3,682 mg Subst. gaben 7,787 mg CO_2 und 2,012 mg H_2O
 $C_{16}H_{20}O_4N_4$ Ber. C 57,82 H 6,06% Gef. C 57,72 H 6,11%

Dihydro-cyclocitral (III).

Es wurde wie bei I und II verfahren. Angewandt 4,10 g Dihydro-cyclogeraniol²⁾, 1,80 g Aluminiumisopropylat, 4,65 g Anisaldehyd. Die Oxydation wurde bei 140 – 160° Badtemperatur unter 13 mm Druck ausgeführt. Dauer 20 Minuten. Rohausbeute 3,26 g (80%); $n_D^{20} = 1,4658$. Bei der Rektifikation wurden 2,58 g (64%) konstant siedendes Öl von $n_D^{20} = 1,4613$ erhalten. Ein 0,37 g betragender Nachlauf zeigte $n_D^{20} = 1,4834$.

Weitere Ansätze mit 10–15 g Dihydro-cyclogeraniol ergaben Rohausbeuten von 70 – 75% . $n_D^{20} = 1,4634$ – $1,4644$.

Nach einer weiteren Rektifikation zeigte der Aldehyd: Sdp. 77° (13 mm); $d_4^{20} = 0,9148$; $n_D^{20} = 1,4614$; M_D ber. für $C_{10}H_{16}O$ 46,19; gef. 46,30.

2, 4-Dinitro-phenylhydrazon. Gelbe Nadeln aus Chloroform-Methanol, Smp. 148 – 149° .

3,736 mg Subst. gaben 7,870 mg CO_2 und 2,182 mg H_2O
 $C_{16}H_{22}O_4N_4$ Ber. C 57,47 H 6,63% Gef. C 57,48 H 6,54%

$\Delta^{3,4}$ -2, 2, 4-Trimethyl-tetrahydrobenzaldehyd (IV).

2,86 g $\Delta^{3,4}$ -2, 2, 4-Trimethyl-tetrahydrobenzylalkohol³⁾ (Molgew. 154; $n_D^{20} = 1,4815$); 1,27 g Al-isopropylat (100%); Vigreux-Kolben 20 cm³, Kolonnenlänge 8 cm. Aluminiumverbindung: Bad 80 – 120° , Druck 12 mm, Dauer 50 Minuten.

1) Dargestellt aus β -Cyclocitral nach R. Kuhn und M. Hoffer, B. **67**, 357 (1934).

2) Dargestellt durch katalytische Reduktion von β -Cyclogeraniol in Eisessig in Gegenwart von Platin-Katalysator.

3) Das Präparat wurde in unserm Laboratorium von U. Steiner durch Reduktion des entsprechenden Aldehyds nach Meerwein-Ponndorf hergestellt. Über die Darstellung des Aldehyds vgl. O. Jitkow und M. T. Bogert, Am. Soc. **63**, 1979 (1941).

Oxydationsmittel: 3,3 g Anisaldehyd (130%).

Oxydation: Bei 130—170° Badtemperatur, p 14 mm, Dauer 30 Minuten.

Man erhielt 2,16 g (76%) Destillat vom Sdp. 80—90° (14 mm); $n_D^{20} = 1,4800$; Aldehydgehalt 86%. Ein Nachlauf von 0,38 g zeigte $n_D^{20} = 1,5240$ und enthielt Anisaldehyd. Die fraktionierte Destillation ergab 1,65 g (58%) reinen Aldehyd. Sdp. 80° (12 mm); $d_4^{20} = 0,9354$; $n_D^{20} = 1,4731^1$; M_D ber. für $C_{10}H_{16}O$ | 1 45,72; gef. 45,66.

2, 4-Dinitro-phenylhydrazon. Smp. nach Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol 164—165°. Mischschmelzpunkt mit einem gleich schmelzenden Kontrollpräparat²⁾ ebenfalls 164—165°.

$\Delta^{2,3}$ -1-Methyl-3-isopropyl-cyclopenten-aldehyd-(1) (V).

Die Darstellung dieser Substanz nach dem neuen Verfahren wurde bereits früher beschrieben³⁾.

Citronellal (VI).

3,50 g Citronellol (Molgew. 156; $n_D^{20} = 1,4543$); 1,53 g Al-isopropylat (100%): Dreihals-Kolben 20 cm³; Widmeraufsatz (Kolonnen 10 cm).

Aluminiumverbindung: Bad 70—100°, p 14 mm, Dauer 45 Minuten.

Oxydationsmittel: 5,5 g Zimtaldehyd (Molgew. 132) (185%). Oxydation (bei 13 mm):

Zeit (Min.)	T_{Bad}	T_{Dest}	Zimtaldehyd ⁴⁾
0	140	—	4,94
5	145	84	3,9
10	160	84	3,5
13	160	95	3,0
17	158	96	2,7
20	165	96	2,5
28	170	72	1,2
34	172	85	0,6
40	180	100	0,0

Man erhielt: 1) 2,24 g (64%); $n_D^{20} = 1,4575$; Aldehydgehalt 72%; 2) 0,20 g; $n_D^{20} = 1,5770$. Bei der fraktionierten Destillation von 1 wurden 1,20 g (34%) reines Citronellal erhalten.

Weitere Ansätze mit 1—6 g Citronellol gaben Ausbeuten von 25—35% Aldehyd. Die reine Substanz zeigt: Sdp. 84° (12 mm); $d_4^{20} = 0,8527$; $n_D^{20} = 1,4461^5$; M_D ber. für $C_{10}H_{18}O$ | 1 47,92; gef. 48,25.

2, 4-Dinitro-phenylhydrazon. Gelb-orange Blättchen aus Methanol, Smp. 76°.

3,712 mg Subst. gaben 7,788 mg CO_2 und 2,161 mg H_2O

$C_{16}H_{22}O_4N_4$ Ber. C 57,47 H 6,63% Gef. C 57,26 H 6,51%

¹⁾ Der Aldehyd von der direkten Herstellung durch *Diels*-Kondensation zeigt nach *O. Jitkow* und *M. T. Bogert*, l. c., $n_D^{20} = 1,4703$.

²⁾ Das Kontrollpräparat stammte von *U. Steiner*.

³⁾ In der Abhandlung von *R. Rüegg* und *O. Jeger*. *Helv.* **31**, 1753 (1948).

⁴⁾ Menge des noch einzuleitenden Zimtaldehyds in cm³.

⁵⁾ *Y. R. Naves* und *P. Ardizio*, *Helv.* **31**, 1246 (1948) geben für Citronellal die Daten $d_4^{20} = 0,8516$ und $n_D^{20} = 1,4469$ an.

Dihydro-citronellal (VII).

3,50 g Dihydro-citronellol (Molgew. 158, $n_D^{20} = 1,4344^1$); 1,51 g Al-isopropylat (100%); Apparat und Darstellung der Aluminiumverbindung wie bei VI; Oxydationsmittel 5,4 g Zimtaldehyd (185%). Zur Oxydation wurde der Zimtaldehyd bei 13 mm und 140–160° Badtemperatur eingeleitet. Dauer 40 Minuten.

Man erhielt 2,10 g (60%) Destillat vom Sdp. 81–86° (13 mm); $n_D^{20} = 1,4422$; Aldehydgehalt 70%. Bei der fraktionierten Destillation erhielt man 0,93 g (27%) reines Dihydro-citronellal: Sdp. 81° (12 mm); $d_4^{20} = 0,8253$; $n_D^{20} = 1,4257$; M_D ber. für $C_{10}H_{20}O$ 48,39; gef. 48,47.

Weitere Ansätze mit 4–10 g Dihydro-citronellol ergaben ähnliche Resultate. Bei allen Versuchen verharzten bei der Rektifikation bis zu 50% der Substanz.

2, 4-Dinitro-phenylhydrazon. Gelbe Blättchen aus Methanol. Smp. 93°.

3,704 mg Subst. gaben 7,758 mg CO_2 und 2,358 mg H_2O
 $C_{16}H_{24}O_4N_4$ Ber. C 57,13 H 7,19% Gef. C 57,16 H 7,12%

5-Methyl-hexen-(4)-al-(1) (VIII).

7,48 g 5-Methyl-hexen-(4)-ol-(1)² (Molgew. 114; $n_D^{20} = 1,4441$); 4,47 g Al-isopropylat (100%); Dreihals-Kolben 50 cm³ mit 10 cm hoher Kolonne. Die Aluminiumverbindung wurde bei 70–120° hergestellt; p 30 mm; Dauer 60 Minuten. Oxydation bei einer Badtemperatur von 140–160°; p 21 mm; Dauer 35 Minuten.

Es wurden 2,80 g Destillat (37%) vom Sdp. 67–79° (21 mm) und $n_D^{20} = 1,4509$ erhalten. Durch Rektifikation im Vakuum gewann man den reinen Aldehyd: Sdp. 60° (30 mm); $d_4^{20} = 0,8568$; $n_D^{20} = 1,4364$; M_D ber. für $C_7H_{12}O$ $\bar{1}$ 34,07; gef. 34,26.

2, 4-Dinitro-phenylhydrazon. Gelbe Nadeln aus Methanol, Smp. 133°

3,806 mg Subst. gaben 7,465 mg CO_2 und 1,897 mg H_2O
 $C_{13}H_{16}O_4N_4$ Ber. C 53,42 H 5,52% Gef. C 53,53 H 5,58%

Citral (IX).

4,00 g Geraniol (Molgew. 154; $n_D^{20} = 1,4756$); 1,77 g Al-isopropylat (100%); *Vigreux*-Kolben 20 cm³, Kolonne 8 cm. Aluminiumverbindung: Bad 75–120°, p 12 mm; Dauer 60 Minuten. Oxydationsmittel 5,1 g Piperonal (Molgew. 150; Smp. 37°) (130%). Oxydation: bei 150–180° Badtemperatur unter 12 mm. Man erhielt 1,80 g Destillat (45%) vom Sdp. 104–113° (12 mm); Aldehydgehalt 67%; n_D^{20} 1,4881.

2, 4-Dinitro-phenylhydrazon. Rote Nadeln aus Methanol, Smp. 134°.

3,820 mg Subst. gaben 8,101 mg CO_2 und 2,068 mg H_2O
 $C_{16}H_{20}O_4N_4$ Ber. C 57,82 H 6,06% Gef. C 57,87 H 6,06%

Iso-lavandulal (X).

1,50 g *d,l*-Lavandulol³ (Molgew. 154; $n_D^{20} = 1,4696$); 0,67 g Al-isopropylat (100%); Dreihals-Kolben 20 cm³, *Widmer*-Aufsatz von 10 cm Kolonnenlänge.

Aluminiumverbindung: Bad 80–110°, p = 11 mm, Dauer 80 Minuten.

Oxydationsmittel: 2,2 g Zimtaldehyd (170%), welcher eingeleitet wurde.

Oxydation: bei 150–160° Badtemperatur und im Vakuum von 11 mm. Dauer 15 Minuten. Es wurden 0,61 g Destillat (41%) vom Sdp. 73–75° (11 mm) erhalten; Aldehydgehalt 37%; $n_D^{20} = 1,4726$. Bei der Rektifikation wurde kein einheitliches Produkt erhalten: 1. 75–80°, 0,45 g; $n_D^{20} = 1,4727$; 2. 80–85°, 0,12 g; $n_D^{20} = 1,4758$. 1 und 2

¹) Das Präparat wurde in unserm Laboratorium von *L. Colombi* durch katalytische Hydrierung von Citronellol in Eisessiglösung und in Gegenwart von Platinoxid hergestellt.

²) In unserm Laboratorium von *H. Grütter* durch Pyrolyse des Dibenzoates von 5-Methyl-hexandiol-(1,5) und nachfolgende Verseifung dargestellt.

³) Das Präparat war von *G. Schöpf* dargestellt worden, vgl. *H. Schinz* und *G. Schöpf*, *Helv.* **30**, 1483 (1947).

lieferten das gleiche 2,4-Dinitro-phenylhydrazon. Die rote Farbe des Derivates macht das Vorhandensein einer zur Aldehydgruppe konjugierten Doppelbindung wahrscheinlich. Beide Fraktionen waren frei von Zimtaldehyd.

2, 4-Dinitro-phenylhydrazon. Rote Nadeln aus Methanol, Smp. 155°.

3,563 mg Subst. gaben 7,532 mg CO₂ und 1,873 mg H₂O
 C₁₆H₂₀O₄N₄ Ber. C 57,82 H 6,06% Gef. C 57,71 H 5,88%

Oxydation von Citronellol mit Chinon.

2,10 g Citronellol wurden, wie in den vorhergehenden Versuchen beschrieben, mit 0,92 g Aluminiumisopropylat bei 80—90° Badtemperatur und 13 mm Druck in die Aluminiumverbindung übergeführt (Dauer 45 Minuten). Hierauf gab man 20 cm³ absolutes Benzol und 2,9 g Chinon (200%) zu und liess das Gemisch 2 Stunden bei 20° stehen. Dabei bildete sich eine dunkelgrüne Gallerte mit nur wenig überstehender Flüssigkeit. Hierauf kochte man 45 Minuten bei einer Badtemperatur von 85—95° unter Rückfluss. Dann wurde filtriert (Filtrat 1). Der schwarzviolette, bröcklige Rückstand wurde einige Minuten mit 1-n. Natronlauge umgeschüttelt und von neuem filtriert (Filtrat 2). Die beiden Filtrate wurden separat wie folgt aufgearbeitet:

Man extrahierte sie mit Äther. Die Ätherlösungen wurden zur Entfernung des überschüssigen Chinons mit 1-n. Natronlauge 2 mal durchgeschüttelt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach Abdestillieren von Äther und Benzol (Kolonne) erhielt man aus Filtrat 1) 0,3 g Substanz vom Sdp. 80—86° (13 mm); $n_D^{19} = 1,4690$; Gehalt an Carbonylverbindung 42%. Filtrat 2) lieferte 0,86 g Destillat vom Sdp. 86—95° (12 mm); $n_D^{19} = 1,4640$, Gehalt an Carbonylverbindung 25%.

Beide Fraktionen lieferten das gleiche 2,4-Dinitro-phenylhydrazon. Die gelb-orange gefärbten Nadeln schmolzen nach Umkrystallisieren aus Methanol bei 139°. Die Schmelze des Derivates war rot.

3,720 mg Subst. gaben 7,864 mg CO₂ und 1,981 mg H₂O
 C₁₆H₂₀O₄N₄ Ber. C 57,82 H 6,06 Gef. C 57,69 H 5,96%

Es war also kein Citronellal (VI) entstanden (dessen 2,4-Dinitro-phenylhydrazon schmilzt bei 76°), sondern es hatte sich eine um 2 Wasserstoffatome ärmere Carbonylverbindung gebildet. Diese besteht aber nicht etwa aus Citral (IX), dessen 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bei 134° schmilzt und mit dem erhaltenen Präparat einen Mischschmelzpunkt von 120° ergibt. In dem hell gefärbten Produkt könnte vielleicht das Derivat des Isopulegons (β, γ -ungesättigt)¹⁾ vorliegen, das beim Schmelzen z. T. in das dunkler gefärbte des Pulegons (α, β -ungesättigt) überginge.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn W. Manser ausgeführt.

Zusammenfassung.

Es wird eine neue Modifikation der Oxydation nach *Oppenauer* beschrieben. Das Verfahren beruht auf einem zuerst von *Ponndorf* und später von *Davies* und *Hodgson* angegebenen Prinzip und gestattet die Darstellung von Aldehyden aus primären Alkoholen. Durch geeignete Abänderung der von diesen Autoren angegebenen Arbeitsweise gelangt man zu einer präparativ brauchbaren Methode, die besonders in der alicyclischen Reihe gute Resultate liefert.

Organisch-chemisches Laboratorium der
 Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁾ Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Isopulegons ist bisher in der Literatur nicht beschrieben.