

## RÉSUMÉ.

L'ozonation des quatre composés organiques à triple liaison étudiés dans ce travail, a donné lieu à des ozonides suffisamment stables qui présentent une bande d'absorption infrarouge très nette; elle se trouve dans la même région spectrale que celle où apparaît la bande attribuée aux ozonides des corps à double liaison. Une telle bande peut donc bien être considérée comme caractéristique des ozonides en général.

La région du spectre où apparaît cette bande, ainsi que le mode même de production des ozonides, conduisent à admettre qu'elle a pour origine la liaison carbonyle.

Laboratoires de Chimie technique, théorique et  
d'Electrochimie de l'Université de Genève.

---

## 217. Die Dehydrierung von Alkoholen mit tert. Butylhypochlorit und N-Chlorsuccinimid

von C. A. Grob und HJ. Schmid<sup>1)</sup>.

(26. IX. 53.)

Wir berichteten vor einiger Zeit, dass Benzylalkohol und Benzhydrol in Tetrachlorkohlenstoff durch N-Chlorsuccinimid (NCS) glatt zu Benzaldehyd resp. Benzophenon dehydriert werden<sup>2)</sup>. Diese Beobachtung wurde gleichzeitig von *Hebbelynck & Martin*<sup>3)</sup> gemacht. Wir haben die Untersuchung auf andere primäre und sekundäre Alkohole ausgedehnt und dabei weitere Verbindungen gesucht, welche auf Grund ihres Gehaltes an sogenannt positivem Chlor oxydierend wirken. Dabei fanden wir im tert. Butylhypochlorit (TBH) ein Reagenz mit einer gegenüber NCS vergleichbaren, jedoch überlegenen Wirkung.

Die dehydrierende Wirkung von NCS und TBH ist schon gelegentlich beobachtet worden. *Seliwanow* stellte vor langer Zeit fest, dass primäre und sekundäre Alkohole durch NCS dehydriert werden, tertiäre jedoch nicht, und schlug dieses Verhalten als Unterscheidungsmerkmal vor<sup>4)</sup>. Auf die oxydierende Wirkung von NCS hat ferner *Tscherniac*<sup>5)</sup> aufmerksam gemacht und darauf hingewiesen, dass dessen Wirkung nicht auf intermediär gebildete unterchlorige Säure zurückzuführen ist.

Dass auch N-bromierte Säureamide auf Alkohole dehydrierend wirken können, geht aus einer Beobachtung von *Chattaway & Orton* hervor, welche unter den Produkten der

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation von *Hansjakob Schmid*, Basel 1950.

<sup>2)</sup> *C. A. Grob & HJ. Schmid*, Exper. **5**, 199 (1949).

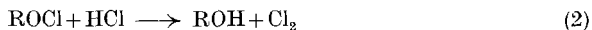
<sup>3)</sup> *M. F. Hebbelynck & R. H. Martin*, Exper. **5**, 69 (1949); Bl. Soc. chim. Belg. **60**, 54 (1951).

<sup>4)</sup> *Th. Seliwanow*, B. **25**, 3617 (1892).

<sup>5)</sup> *J. Tscherniac*, B. **34**, 4209 (1901).

Einwirkung von N-Bromacylaniliden auf Äthanol, Acetaldehyd und Äthylacetat neben Äthylbromid nachwies<sup>1)</sup>). Sie sprachen auch die Vermutung aus, dass die Dehydrierung über das Alkylhypobromit verlaufe. Auch die dehydrierende Wirkung von TBH ist einmal festgestellt worden. So berichtet *Clark*, dass Alkohole durch TBH in Hypochlorite übergeführt werden, und dass diese in Aldehyde und Chlorwasserstoff zerfallen<sup>2)</sup>).

Die bis heute vorhandenen, spärlichen Angaben über die dehydrierende Wirkung von NCS und TBH erwecken den Eindruck einer sehr uneinheitlich verlaufenden Reaktion. So wurden neben Aldehyden resp. Ketonen jeweils auch Ester sowie chlorhaltige Produkte erhalten. Unsere mit NCS und TBH durchgeführten Vorversuche bestätigten dies. Werden diese Reagenzien, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst oder unverdünnt, mit primären oder sekundären Alkoholen versetzt, so beginnt bald, besonders beim Erwärmen oder im Licht, eine heftige Reaktion. Dabei wird ausser dem obigen Gemisch reichlich Chlor gebildet. Dieses entstammt offensichtlich dem Umsatz des zunächst gebildeten Chlorwasserstoffes mit unverändertem NCS resp. TBH, da, wie bekannt, sowohl N-chlorierte Säureamide<sup>3)</sup> wie auch Alkylhypochlorite<sup>4)</sup> mit Chlorwasserstoff gemäss den Gleichungen 1 und 2 unter Bildung von Chlor reagieren. Es ist dies vermutlich mit ein Grund für das Auftreten chlorhaltiger Produkte.



Diese Nebenreaktion konnte tatsächlich durch Zusatz eines säurebindenden Mittels wie Pyridin weitgehend unterdrückt werden. Da uns die dehydrierende Wirkung des NCS resp. TBH selbst interessierte und nicht die der daraus durch Hydrolyse entstehenden unterchlorigen Säure, wählten wir wasserfreie Lösungsmittel<sup>5)</sup>. Auf diese Weise verliefen Umsetzungen mit primären und sekundären Alkoholen, besonders mit TBH, relativ einheitlich und kontrollierbar. Im folgenden berichten wir über die Ergebnisse dieser orientierenden Versuche.

### N-Chlorsuccinimid.

Für Umsetzungen mit NCS sind nur solche Lösungsmittel geeignet, welche selbst nur langsam oder gar nicht angegriffen werden. Tabelle I orientiert über die Beständigkeit von NCS in verschiedenen Lösungsmitteln mit oder ohne Zusatz einer molaren Menge von Pyridin resp. eines Alkohols. In Kolonne 4 sind die Zeiten, nach welchen sich das NCS zur Hälfte zersetzt hatte<sup>6)</sup>, angegeben. Es handelt sich

<sup>1)</sup> *F. D. Chattaway & K. J. P. Orton*, *B.* **32**, 3573 (1899).

<sup>2)</sup> *B. F. Clark*, *Chem. News* **143**, 265 (1931); zitiert nach *Chem. Abstr.* **26**, 1591 (1932).

<sup>3)</sup> *C. Vassaliades*, *Bl.* [5] **3**, 160 (1936).

<sup>4)</sup> *J. F. Durand & R. Naves*, *Bl.* [4] **37**, 1147 (1925).

<sup>5)</sup> An dieser Stelle sei erwähnt, dass Dehydrierungen mittels N-Bromacetamid und N-Bromsuccinimid in wässrigen Medien untersucht worden sind; z. B. *H. Reich & T. Reichstein*, *Helv.* **26**, 562 (1943); *L. F. Fieser & S. Rajagopalan*, *Am. Soc.* **71**, 3935, 3938 (1949).

<sup>6)</sup> Unverbrauchtes NCS wurde jodometrisch bestimmt.

hierbei nicht um Halbwertszeiten, da die Zersetzung keineswegs einem einfachen kinetischen Gesetz zu folgen scheint.

**Tabelle I.**

Zersetzung von N-Chlorsuccinimid bei 80° a)

Lösungsmittel	Base	Zusatz	Zeit für 50-proz. Zersetzung in Min.
Pyridin . . . . .	Pyridin		55
Pyridin . . . . .	Pyridin	Cetylalkohol	7
Dioxan . . . . .			120
Dioxan . . . . .	Pyridin		25
Dioxan . . . . .	Pyridin	Cetylalkohol	2
Chlorbenzol . . . . .	Pyridin		unzersetzt <sup>b)</sup>
Tetrachlorkohlenstoff . .	Pyridin		unzersetzt <sup>b)</sup>
Benzol . . . . .	Pyridin		langsame Zers. <sup>c)</sup>

a) In diffusem Tageslicht.

c) Nach 1 Stunde zu 10% zersetzt.

b) Nach zwei Stunden.

Wie ersichtlich, wird NCS in viel Pyridin schnell zersetzt, ist aber in Chlorbenzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol in Gegenwart einer molaren Menge Pyridin relativ beständig. In allen untersuchten Fällen wurde NCS in Gegenwart eines primären oder sekundären Alkohols schnell zersetzt.

Die Dehydrierungen wurden im allgemeinen so durchgeführt, dass eine Lösung des betr. Alkohols in Chlorbenzol oder Benzol mit NCS in Gegenwart von einem Mol Pyridin erwärmt wurde. Das NCS begann sich im allgemeinen zwischen 60 und 80° unter vorübergehendem Aufsieden zu lösen. In Tetrachlorkohlenstoff ging NCS sehr langsam in Lösung, was zu schlechteren Resultaten führte. Die Menge der gebildeten Carbonylverbindung wurde durch direkte Isolierung derselben in freier Form oder als 2,4-Dinitrophenylhydrazon oder aber durch Titration mit Hydroxylamin-hydrochlorid bestimmt.

Auf diese Weise wurden folgende Ausbeuten bei der Dehydrierung in Benzol erhalten: a) 89% Benzaldehyd aus Benzylalkohol; b) 97% Benzophenon aus Benzhydrol; c) 50% Cyclohexanon aus Cyclohexanol; d) 26% Cholestenon<sup>1)</sup> aus Cholesterin. Die Dehydrierung von primären aliphatischen Alkoholen, wie n-Butanol oder Isoamylalkohol, in Tetrachlorkohlenstoff lieferte jeweils neben grösseren Mengen Ausgangsmaterial als einzig isolierbare Verbindung den Ester des Alkohols mit der entsprechenden Säure gleicher Kohlenstoffatomzahl. Die Ausbeuten an Ester, welche von chlorhaltigen Produkten begleitet waren, überstiegen nie 40%.

Da die mit tert. Butylhypochlorit durchgeführten Dehydrierungen einheitlicher und glatter verliefen, wurden die Versuche mit NCS nicht weitergeführt.

<sup>1)</sup> Nach chromatographischer Reinigung an Aluminiumoxyd bestimmt.

## Tert. Butylhypochlorit.

Beständigkeit dieser leicht zugänglichen<sup>1)</sup> Verbindung in verschiedenen Lösungsmitteln: In abs. Äther wird TBH in Gegenwart von einem Mol Pyridin bei Zimmertemperatur innert 40 Minuten praktisch vollständig zersetzt. In Petroläther wird es unter den gleichen Bedingungen nach zwei Stunden zu 10%, in Tetrachlorkohlenstoff nach 13 Std. zu 8% zersetzt. Für die Dehydrierungsversuche wurde hauptsächlich Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Äther eignet sich nur dann als Lösungsmittel, wenn die Dehydrierung des Alkohols sehr rasch erfolgt. Im Laufe der Reaktion scheidet sich jeweils Pyridinhydrochlorid ab, wobei sich gleichzeitig tert. Butanol bildet. Tabelle II gibt Aufschluss über einige Dehydrierungsversuche mit TBH in Gegenwart einer molaren Menge Pyridin.

**Tabelle II.**  
Dehydrierungen mit tert. Butylhypochlorit<sup>a)</sup>

Alkohol	Lösungs- mittel	Temperatur ° C	Produkt	Ausbeute %
Benzylalkohol . .	CCl <sub>4</sub>	35	Benzaldehyd	71
			Benzyl-benzoat	12
Isoamylalkohol . .	CCl <sub>4</sub>	45	Isoamyl-isovalerat	89
n-Hexylalkohol . .	CCl <sub>4</sub>	31	Hexyl-capronat	83
n-Butylalkohol . .	CCl <sub>4</sub>	45	Butyl-butyrat	66
Cyclohexanol . . .	Äther	15	Cyclohexanon	84
Cyclohexanol . . .	CCl <sub>4</sub>	- 5	Cyclohexanon	90
1-Phenyläthanol .	CCl <sub>4</sub>	25	Acetophenon	83
Mandelsäure <sup>b)</sup> . .	CCl <sub>4</sub>	10	Benzaldehyd	99

<sup>a)</sup> In Gegenwart molarer Mengen Pyridin.

<sup>b)</sup> Es wurden zwei Mol TBH verwendet.

Die Resultate stimmen mit denjenigen der Versuche mit NCS weitgehend überein. Die Ausbeuten sind jedoch im allgemeinen bedeutend besser; ferner kommt die Reaktion bei tieferer Temperatur in Gang was vermutlich auf die geringe Löslichkeit des NCS bei gewöhnlicher Temperatur zurückzuführen ist. Es sei ferner hervorgehoben, dass Mandelsäure, eine  $\alpha$ -Oxysäure, unter Kohlendioxyd-Abspaltung praktisch quantitativ Benzaldehyd liefert. Es liegt hier vielleicht eine Methode zum Abbau gewisser  $\alpha$ -Oxysäuren vor, was jedoch nicht näher untersucht wurde. Schliesslich sei erwähnt, dass die Umsetzung von TBH mit ungesättigten Alkoholen sehr uneinheitlich verlief, was in Anbetracht der Anlagerungsfähigkeit von Alkylhypochloriten an Doppelbindungen<sup>2)</sup> verständlich ist.

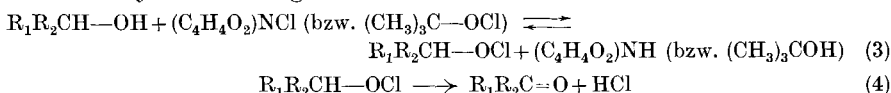
<sup>1)</sup> Siehe die neuere Vorschrift von *H. M. Teeter & E. W. Bell* in „Organic Syntheses“, Vol. **32**, 20 (1952).

<sup>2)</sup> *Z. B. W. E. Hamby & H. N. Rydon*, Soc. **1946**, 114; *S. Goldschmidt, R. Endres & R. Dirsch*, B. **58**, 572 (1925).

Die Dehydrierung primärer Alkohole mit TBH eignet sich gut für die Herstellung der Ester von Alkoholen und Säuren gleicher C-Atomzahl und liefert bessere Ausbeuten als die Chromsäuremethode<sup>1</sup>). Zur Oxydation sekundärer Alkohole, wie Cyclohexanol, zum Keton ist TBH der Chromsäure ebenbürtig und dürfte in gewissen Fällen letzterer vorzuziehen sein.

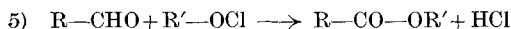
### Diskussion.

Bei der Einwirkung von NCS und TBH auf primäre und sekundäre Alkohole entstehen die gleichen Produkte wie bei der Selbstzersetzung der entsprechenden Hypochlorite. Bei letzterer Reaktion sind öfters Aldehyde resp. Ketone neben Ester und chlorhaltigen Verbindungen nachgewiesen worden<sup>2)3)4)5)</sup>. Die Vermutung liegt nahe, dass bei der Einwirkung von NCS resp. TBH gemäss Gleichung 3 zunächst Hypochlorite gebildet werden, welche anschliessend nach Gleichung 4 in Carbonylverbindung und Chlorwasserstoff zerfallen.



Wie bereits erwähnt, verläuft die Dehydrierung nur in Gegenwart von Pyridin in einheitlicher und damit präparativ ergiebiger Weise, weil in Gegenwart der Base die Bildung von Chlor unterdrückt wird.

Die Tatsache, dass aus prim. aliphatischen Alkoholen praktisch nur Ester, aus Benzylalkohol überwiegend Benzaldehyd entstehen, bedarf weiterer Erklärungen. Die Esterbildung aus primären Alkylhypochloriten ist von *Taylor* et al. als Reaktion von zunächst gebildetem Aldehyd mit Hypochlorit gedeutet worden<sup>3)</sup> gemäss Gleichung 5:



Auf diese Weise ist aber nicht zu verstehen, weshalb Benzylalkohol mit TBH nur geringe Mengen Benzylbenzoat, hauptsächlich aber Benzaldehyd (Tabelle II) liefert und weshalb nie die Entstehung tert. Butylester beobachtet werden konnte.

Die Tatsachen lassen sich am besten erklären, wenn die naheliegende Annahme gemacht wird, dass die zunächst gebildeten Aldehyde mit noch vorhandenem primärem Alkohol Halbacetale bilden, welche rasch über die entsprechenden Hypochlorite zum Ester dehydriert werden:



<sup>1)</sup> Z. B. *Organic Syntheses*, 2. Aufl., Coll. Vol. I, S. 138.

<sup>2)</sup> *F. D. Chattaway & O. G. Backeberg*, Soc. **123**, 3000 (1923).

<sup>3)</sup> *M. C. Taylor, R. B. McMullin & C. A. Gammel*, Am. Soc. **47**, 395 (1925).

<sup>4)</sup> *S. Goldschmidt, R. Endres & R. Dirsch*, l. c.

<sup>5)</sup> *J. F. Durand & R. Naves*, l. c.

Aromatische Aldehyde, wie Benzaldehyd, besitzen, wie bekannt, eine sehr geringe Acetalisierungstendenz<sup>1)</sup>. Da zudem der Benzylalkohol rasch dehydriert wird, kommt es nicht in nennenswertem Masse zur Bildung des Halbacetals und damit des Esters. Es sei auch darauf hingewiesen, dass primäre Alkohole durch Chromsäure<sup>2)</sup>, Chlorsäure<sup>3)</sup> und Brom<sup>4)</sup> in Ester übergeführt werden, was ebenfalls durch intermediäre Halbacetalbildung erklärt worden ist.

Für die eigentliche Dehydrierungsreaktion gemäss Gleichung 4 liessen sich mehrere auf Analogie basierende Mechanismen anführen. Naheliegender wäre ein Ionenmechanismus, bei welchem eine Base das  $\alpha$ -ständige Wasserstoffatom im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt als Proton ablöst, wie dies bei der Oxydation von Isopropanol mittels Chromsäure<sup>5)</sup> und bei der Zersetzung gewisser Alkylperoxyde durch Basen<sup>6)</sup> nachgewiesen worden ist.

Eine solche Annahme ist aber durch die bis jetzt vorliegenden Resultate nicht gerechtfertigt, indem durch die, allerdings sehr schwache, Base Pyridin keine Beschleunigung der Dehydrierung festgestellt werden konnte. Bei den vorliegenden Versuchen wurden durchwegs unpolare Lösungsmittel benützt, in welchen die Reaktion nach einer häufig zu beobachtenden Induktionszeit mit grosser Leichtigkeit ablief. Der Reaktionseintritt wurde auch durch Sonnenlicht beschleunigt, was alles eher auf einen homolytischen Mechanismus hindeutet. Bis zum Vorliegen genauer Messungen besitzen aber solche Hinweise wenig mehr als spekulativen Charakter.

### Experimenteller Teil.

Die Smp. wurden auf einem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze  $\pm 2^\circ$ .

I. Dehydrierungen mit N-Chlorsuccinimid (NCS). NCS<sup>7)</sup> wurde analog dem N-Bromderivat<sup>8)</sup> hergestellt: In die Lösung von 25 g Succinimid<sup>9)</sup> und 15 g NaOH in 100 cm<sup>3</sup> Wasser wurde unter Rühren und Kühlen auf  $-5^\circ$  ein rascher Chlorstrom bis zur Sättigung eingeleitet. Der weisse, kristalline Niederschlag wurde abgenutscht, mit eiskalter NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet. Erhalten 26,8 g (79%), Smp. 147–150°. Eine jodometrische Bestimmung ergab 94% aktives Chlor. Kristallisation aus Benzol erhöhte den Smp. auf 150° (97% aktives Chlor). Für die folgenden Dehydrierungen wurde, wenn nicht anders angegeben, NCS mit 94% aktivem Chlor verwendet und die Ansätze entsprechend berechnet.

<sup>1)</sup> *N. Minnè & H. Adkins*, Am. Soc. **55**, 299 (1933).

<sup>2)</sup> Siehe *Paul Karrer*, Lehrbuch der organischen Chemie, 8. Aufl., Seite 471 (1942).

<sup>3)</sup> *N. A. Milas*, Am. Soc. **50**, 493 (1928).

<sup>4)</sup> *L. Farkas & O. Schächter*, Am. Soc. **71**, 2827 (1949).

<sup>5)</sup> *F. H. Westheimer & N. Nicolaidis*, Am. Soc. **71**, 25 (1949); *F. Holloway, M. Cohen & F. H. Westheimer*, Am. Soc. **73**, 65 (1951).

<sup>6)</sup> *N. Kornblum & H. E. DeLaMare*, Am. Soc. **73**, 880 (1951), sowie Privatmitteilung von Prof. *N. Kornblum*.

<sup>7)</sup> *G. Bender*, B. **19**, 2273 (1886); *Th. Selivanow*, B. **25**, 3617 (1892).

<sup>8)</sup> *K. Ziegler* und Mitarbeiter, A. **551**, 80 (1942).

<sup>9)</sup> *Organic Syntheses*, Coll. Vol. II, 563 (1943).

a) *Benzylalkohol*. Eine Lösung von 1 g Benzylalkohol und 0,73 g Pyridin in 5 cm<sup>3</sup> Benzol wurde mit 1,23 g NCS versetzt und auf dem Dampfbad erwärmt. Nach kurzer Zeit trat spontanes Aufsieden ein unter Trübung der Lösung. Nach weiterem Erhitzen während 15 Min. hatten sich zwei Schichten gebildet, welche zwischen Äther und Wasser verteilt wurden. Die Ätherlösung wurde mit verd. HCl, verd. KHCO<sub>3</sub>-Lösung und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Der ölige Rückstand, 1,07 g, wurde mit der berechneten Menge 2,4-Dinitrophenylhydrazin in alkoholischer Schwefelsäure umgesetzt und lieferte 2,4 g (89%) des Dinitrophenylhydrazons, Smp. 234–236°. Ein Blindversuch mit einem bekannten Gemisch von Benzylalkohol und Benzaldehyd ergab eine Genauigkeit der Bestimmungsmethode von 2%. In einem analogen Versuch konnten durch Extraktion der Reaktionslösung mit 2-n. Soda-lösung 5% Benzoesäure isoliert werden. *Hebbelynck & Martin*<sup>1)</sup> erhielten bei der gleichen Dehydrierung in Chlorbenzol, aber ohne Pyridin, 70% Benzaldehyd.

b) *Benzhydrol*. 0,50 g Benzhydrol, 0,22 g Pyridin und 0,43 g NCS in 5 cm<sup>3</sup> Benzol wurden auf dem Dampfbad aufgewärmt. Bei 80° trat spontanes Aufsieden ein unter Bildung zweier Schichten. Nach weiterem Erhitzen während 15 Min. wurde wie oben aufgearbeitet. Der Neutralteil, 0,54 g, lieferte 0,985 g (97%) Benzophenon-dinitrophenylhydrazon, Smp. 240–242°. *Hebbelynck & Martin*<sup>1)</sup> erhielten bei der analogen Dehydrierung in Chlorbenzol ohne Pyridin 77% Benzophenon.

c) *Cyclohexanol*. 500 mg Cyclohexanol und 400 mg Pyridin wurden mit 665 mg NCS in 5 cm<sup>3</sup> abs. Benzol auf dem Dampfbad erwärmt, wobei nach kurzer Zeit spontanes Aufsieden eintrat. Nach weiterem Erhitzen während 5 Min. wurde wie oben aufgearbeitet, wobei 700 mg (50%) Cyclohexanon-dinitrophenylhydrazon, Smp. 157°, erhalten wurden. Bei einem analogen Versuch ohne Pyridin wurden reichlich Chlor und Chlorwasserstoff entwickelt.

d) *Isoamylalkohol*. 13,3 g trockener Isoamylalkohol (Sdp. 130–131°) und 12,5 g abs. Pyridin in 100 cm<sup>3</sup> abs. Tetrachlorkohlenstoff wurden mit 23,5 g 90-proz. NCS versetzt und 12 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei das NCS langsam in Lösung ging und sich Pyridin-hydrochlorid abschied. Das Reaktionsgemisch, welches mit KJ-Stärke immer noch positiv reagierte, wurde mit 2-n. HCl extrahiert und die Tetrachlorkohlenstofflösung durch eine kurze Kolonne eingeeengt. Destillation des Rückstandes bei 12 mm lieferte, neben viel unangegriffenem Alkohol, 5,2 g (40%) Isoamyl-isovalerat, Sdp. 70–75°, sowie höhersiedende, chlorhaltige Produkte.

II. Dehydrierungen mit tert. Butylhypochlorit. Es wurde, wenn nicht anders angegeben, jeweils frisch destilliertes, 100-proz. (iodometrisch bestimmt) TBH<sup>2)</sup> verwendet. In einem Fünfhalskolben mit eingeschlifftem Rührer, Kühler, Thermometer und Tropftrichter wurden molare Mengen des Alkohols und Pyridin in einem Lösungsmittel vorgelegt und die berechnete Menge TBH unter Rühren zugetropfelt. Es folgen einige typische Dehydrierungen.

a) *Benzylalkohol*. 100 g Benzylalkohol und 73 g Pyridin in 200 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> wurden unter Rühren mit 2,73 g TBH versetzt. Nach dem Erwärmen auf 30° trat unter Abscheidung von Pyridin-hydrochlorid Reaktion ein. Unter Kühlen mit Eiswasser wurde das restliche TBH, 100 g, so zugetropfelt, dass die Temperatur 35° nicht überstieg. Nach weiterem einstündigem Rühren bei 20° war kein TBH mehr nachweisbar. Übliche Aufarbeitung lieferte 1,1 g Benzoesäure und 70,0 g (71%) über die Hydrogensulfidverbindung gereinigten Benzaldehyd, Sdp. 52,5–54°/9 mm. Der nicht mit Natriumhydrogensulfid reagierende Neutralteil lieferte 11 g (12%) Benzyl-benzoat, Sdp. 120–132°/0,3 mm, welches durch Verseifen zu Benzoesäure und Benzylalkohol charakterisiert wurde.

b) *Isoamylalkohol*. Zu 100 g Isoamylalkohol und 90 g Pyridin in 200 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> wurden 127 g TBH derart zugetropfelt, dass die Temperatur 45–47° betrug. Das Reaktionsgemisch lieferte 0,93 g (0,8%) Isovaleriansäure (als Amid charakterisiert), 0,88 g

<sup>1)</sup> *M. F. Hebbelynck & R. H. Martin*, Bl. Soc. chim. Belge **60**, 54 (1951).

<sup>2)</sup> *Organic Syntheses* **32**, 20 (1952); daselbst weitere Literatur.

(0,9%) Isovaleraldehyd (über die Hydrogensulfitverbindung abgeschieden) und 76,5 g (89%) Isovaleriansäure-isoamylester, Sdp. 73–76°/14 mm,  $n_D^{25} = 1,4108$ . Die 7,2 g höher siedenden Anteile wurden nicht weiter untersucht.

c) *n-Hexylalkohol*. 100 g *n*-Hexanol und 73 g Pyridin in 200 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> wurden wie oben mit 114 g TBH versetzt, wobei die Temperatur durch Kühlen um 31° gehalten wurde. Die Aufarbeitung lieferte 81,2 g (83%) Capronsäure-*n*-hexylester, Sdp. 116–120°/13 mm,  $n_D^{18} = 1,4254$ .

d) *n-Butylalkohol*. Zu 74 g *n*-Butylalkohol (Sdp. 117–118°) und 79 g abs. Pyridin in 200 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> wurden 112 g 97-proz. TBH im Laufe von 2 Std. zugetropft, wobei die Temperatur zwischen 40 und 45° gehalten wurde. Nachdem kein aktives Chlor mehr nachgewiesen werden konnte, wurde mit kalter verd. HCl-Lösung versetzt und die CCl<sub>4</sub>-Lösung über eine kurze Kolonne eingedampft. Destillation des Rückstandes lieferte 47,6 g (66%) *n*-Butyl-butyrat, Sdp. 160–166°.

e) *Cyclohexanol*. 19,5 g Cyclohexanol und 24,5 g Pyridin in 20 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> wurden mit einigen Tropfen TBH versetzt. Nach kurzer Zeit stieg die Temperatur plötzlich, worauf unter Kühlen auf –5° der Rest des TBH, insgesamt 18,2 g, zugetropft wurde. Das ausgefallene Pyridin-hydrochlorid wurde abgenutscht, mit CCl<sub>4</sub> gewaschen und das Filtrat durch eine Widmer-Kolonne fraktioniert. a) Sdp. 69°, azeotropes Gemisch von tert. Butanol und CCl<sub>4</sub>; b) Sdp. 51–53°/12 mm, 16,2 g (90,5%) Cyclohexanon; c) Sdp. 59–62°/12 mm, 1,11 g (6%) Cyclohexanol.

Bei einem ähnlichen Versuch in Äther wurden 4,6 g Cyclohexanol und 3,75 g Pyridin in 25 cm<sup>3</sup> abs. Äther bei 15° mit 10 Tropfen TBH versetzt. Nach ca. 20 Sek. stieg plötzlich die Temperatur unter Ausscheidung von Pyridin-hydrochlorid. Das restliche TBH, insgesamt 5 g, wurde unter Kühlen mit Eiswasser und energischem Rühren derart zugetropft, dass die Reaktionstemperatur um 15° lag. Nach 30 Min. Reaktionszeit wurde wie üblich aufgearbeitet. Unter 63 mm Druck destillierten bei 80,5–82° 3,83 g (84%) Cyclohexanon (als Dinitrophenylhydrazon charakterisiert).

f) *Phenylmethylcarbinol*. 10 g Phenylmethylcarbinol wurden in gewohnter Weise mit 8,2 g TBH in CCl<sub>4</sub> bei 25° versetzt, dann wurde 20 Min. weitergerührt und wie üblich aufgearbeitet. Destillation ergab 8,07 g (83%) Acetophenon, Sdp. 82–87°/13 mm; Dinitrophenylhydrazon: Smp. 249–250°.

g) *Mandelsäure*. Eine Lösung von 1,5 g Mandelsäure und 2,1 g Pyridin in 10 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> wurde mit 2,5 g (2 Mol-Äquiv.) TBH bei 22° behandelt. Übliche Aufarbeitung lieferte 1,0 g Benzaldehyd (als Dinitrophenylhydrazon charakterisiert).

#### SUMMARY.

The oxidation of some primary and secondary alcohols with tert. butyl hypochlorite and *N*-chloro succinimide has been studied and the former found to be the superior dehydrogenating agent. The reaction proceeds smoothly in the presence of pyridine, uniform reaction products being obtained in most cases investigated.

Primary alcohols are oxidised to esters of the corresponding acid, whereas the primary aromatic benzyl alcohol yields benzaldehyde. Secondary alcohols are oxidised to ketones, mandelic acid being simultaneously decarboxylated to give benzaldehyde.

Probable reaction paths are discussed.

Organisch-Chemische Anstalt, Universität Basel.