

sur la dissociation thermique des corps solides. La formule à laquelle ces développements ont abouti — elle relie une expression de la variation de la constante d'équilibre au gain thermochimique dû à l'action de l'adjuvant — a servi de base de discussion pour l'interprétation des résultats trouvés dans la partie expérimentale.

Dans la partie expérimentale, on a décrit l'appareillage et les procédés de travail utilisés pour la mesure des tensions de dissociation des trois sulfates étudiés, seuls ou additionnés des adjuvants: silice ou métakaolin.

Dans le cas de CaSO_4 , seul ou en présence de SiO_2 , on a pu appliquer les formules de la thermodynamique chimique au calcul des constantes d'équilibre et des tensions de dissociation. Pour le CaSO_4 seul, les valeurs obtenues sont bien de l'ordre des tensions mesurées, mais lorsqu'on fait intervenir la silice, les tensions mesurées sont bien inférieures aux valeurs calculées. On a attribué cette discordance au fait qu'il doit se former des silicates polycalciques, ce qui a pour effet de diminuer le gain thermochimique réalisé par la présence d'adjuvants.

Le kaolin déshydraté de formule brute $2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ s'est montré beaucoup plus actif que la silice; cet effet a été attribué aux particularités thermochimiques que présente le kaolin, notamment sa formation endothermique à partir de silice et d'alumine. Mais lorsque le kaolin a été préalablement chauffé au-dessus de 1100°C , il perd une partie de son activité, ce qui résulte de la diminution du gain thermochimique, en rapport avec la décomposition exothermique que le métakaolin a subi à ces hautes températures. L'action du chauffage préalable du métakaolin s'est manifestée d'une manière particulièrement marquée dans le cas de la dissociation du sulfate de potassium.

Laboratoires de Chimie Technique,
Théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève.

293. Bemerkung zur Publikation über $\Delta^{2,3}$ -1-Methyl-3-isopropylcyclopentencarbonsäure-(1) von R. Rüegg und O. Jeger in Helv. 31, 1753 (1948)

von H. Schinz, A. Lauchenauer, O. Jeger und R. Rüegg.

(27. X. 48.)

Das in dem genannten Artikel Seite 1758 beschriebene Verfahren zur Bereitung des $\Delta^{2,3}$ -1-Methyl-3-isopropylcyclopenten-aldehyds-(1) besteht in einer in dieser Form bisher noch nicht bekannten

Oxydationsmethode für primäre Alkohole. Die der *Oppenauer*'schen Oxydation ähnliche Methode, deren Prinzip von *R. R. Davies* und *H. H. Hodgson*¹⁾ vorgeschlagen worden war, wurde von *A. Lauchenauer* ausgearbeitet²⁾. Sie gestattet, auch gesättigte oder ungesättigte Aldehyde mit beliebiger Lage der Doppelbindung aus den Aluminaten der entsprechenden primären Alkohole durch Austausch mit einem andern Aldehyd herzustellen. Die Oxydation nach *Oppenauer* ist dagegen nur bei α, β -ungesättigten Alkoholen möglich. Diese liefert übrigens in ihrer ursprünglichen Ausführungsform direkt die Kondensationsprodukte der gebildeten Aldehyde mit dem zum Austausch verwendeten Aceton, und die bisher bekannten, auf die Isolierung der Aldehyde zielenden Varianten³⁾ sind sehr wenig ergiebig.

Das neue Verfahren von *Lauchenauer* beruht auf der konsequenten Umkehrung der Reduktion nach *Meerwein-Ponndorff*. Man wählt den Wasserstoffacceptor so, dass er höher siedet als der bei der Oxydation entstehende Aldehyd und entfernt den letzteren in dem Masse, wie er sich bildet, durch Abdestillieren aus dem Gleichgewicht. Dadurch wird die Anwendung eines grossen Überschusses an Acceptor überflüssig und ein schnelleres Arbeiten ermöglicht. *Davies* und *Hodgson* verwenden einen Überschuss an Oxyverbindung und stellen das Aluminat, welches nur als Katalysator wirken soll, aus dem Alkohol und metallischem Aluminium dar. Beim *Lauchenauer*'schen Verfahren wird dagegen der zu oxydierende Alkohol durch Umsetzen mit Aluminium-isopropylat vollständig ins Aluminat verwandelt.

A. Lauchenauer und *H. Schinz* werden über die neue Methode demnächst in den *Helvetica Chimica Acta* berichten. Es beruht auf einem Versehen, dass in der im Titel genannten Abhandlung von *R. Rüegg* und *O. Jeger* bereits experimentelle Angaben über das Verfahren gemacht wurden.

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

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. Transactions **62**, 109 (1943); C. **1944** II, 205.

²⁾ Diese Arbeit bildet einen Teil der Diss. von *A. Lauchenauer*.

³⁾ *Haworth, Heilbron, Jones, Morrison* und *Polya*, Soc. **1939**, 128; *Heilbron, Johnson* und *Jones*, Soc. **1939**, 1560; *Yamashita, Matsumura*, Chem. Abstr. **41**, 3753^g (1947).