

211. A. Skita:

Über die geometrische Isomerie der Polymethylene.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 12. Juli 1920.)

A. von Baeyer hatte im Jahre 1868 an der Hexahydromellitsäure das Auftreten der geometrischen Isomerie bei ringförmigen Körpern entdeckt¹⁾, die er sowie van't Hoff als gleichartig mit der Isomerie der Fumar- und Maleinsäure erkannten²⁾.

Diese Isomerie wurde später besonders bei den Dicarbonsäuren der Polymethylene näher studiert, bei denen sich die anhydrid-bildende *cis*-Form von der nicht anhydrid-bildenden *trans*-Form leicht unterscheiden ließ³⁾. Dagegen konnte man in den anderen Reihen der Polymethylene, in welchen eine solche chemische Unterscheidung nicht möglich ist, z. B. bei den Kohlenwasserstoffen und den Alkoholen — wenn man von einzelnen Fällen, z. B. der Festlegung der *cis*- und *trans*-Modifikation der optisch aktiven Menthylamine durch O. Wallach⁴⁾ absieht — mit Sicherheit keine Schlüsse auf die einzelnen Konfigurationen ziehen, oder traf solche nur auf Grund unsicherer Analogien, z. B. einer größeren Löslichkeit der *cis*-Form.

Auf eine schärfere Unterscheidungsmöglichkeit hat auf Grund der physikalischen Eigenschaften K. von Auwers⁵⁾ hingewiesen, der durch eine größere Untersuchungsreihe, besonders bei hydrocyclischen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen aus Analogiegründen zu der Vermutung gelangte, daß sich die *cis*-Form, deren Substituenten im Molekül dichter gestellt sind, durch größere Dichte, größeren Brechungsindex und kleinere Molrefraktion von der *trans*-Form unterscheidet.

Es fehlte aber an allgemeinen chemischen Methoden zur Herstellung der verschiedenen Stereoisomeren des Hexamethylens, insbesondere aber an der Möglichkeit, die theoretisch denkbaren Konfigurationen willkürlich aus einem Ausgangsprodukt zu erzeugen. Im Folgenden wird ein Beitrag zur Lösung dieses Problems gegeben. Durch die physikalischen Bestimmungen, die Hr. K. von Auwers an den neu hergestellten Stoffen ausgeführt hat, konnte im Verein mit den chemischen Resultaten

¹⁾ B. 1, 119 [1868]. ²⁾ La chimie dans l'espace, S. 40, 61 [1875].

³⁾ A. v. Baeyer, A. 245, 128 [1888].

⁴⁾ A. 276, 296, 324 [1893]; A. 300, 278 [1898]; B. 24, 3992 [1891]; 25, 3312 [1892].

⁵⁾ A. 420, 91 [1919].

mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit die Bestimmung einer Reihe von *cis*- und *trans*-Formen durchgeführt werden, und ich möchte daher auch an dieser Stelle Hrn. K. von Auwers für seine Anteilnahme an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Bei der Reduktion von hydrocyclischen Doppelbindungen mit kolloidem Palladium haben H. Wienhaus und F. W. von Oettingen die Entstehung zweier isomerer Verbindungen aus derselben ungesättigten Substanz beobachtet, indem sie das optisch aktive Santonin in die beiden Tetrahydro-santonine, das α - und β -Santonan, überführten¹⁾. Ebenso haben bei der Reduktion von aliphatischen Doppelbindungen Beschke, Köhres und Stoll durch Umwandlung der 2.3-Diphenyl-muconsäure²⁾ zu Diphenyl-adipinsäuren ein ähnliches Beispiel kennen gelehrt.

Bei der Reduktion von aromatischen Doppelbindungen mit kolloidem Platin haben A. Skita und W. Berendt³⁾ im Fall der Umwandlung des Toluidins in Hexahydro-toluidin ebenfalls 2 Isomere erhalten, die auch als stereoisomer im Sinn der *cis-trans*-Isomerie gedeutet wurden.

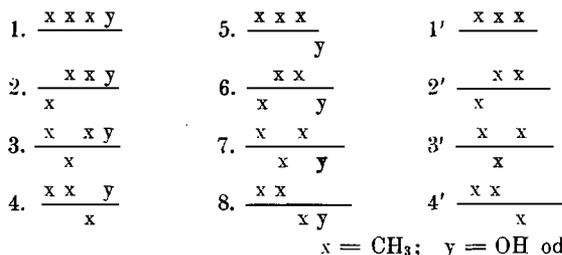
In allen diesen Fällen war jedoch eine Entscheidung, welche Modifikation der *cis*- und welche der *trans*-Form entsprach, nicht möglich, und es war daher im Anschluß an die genannten Arbeiten die Frage zu erörtern, welche der im Sinne der *cis-trans*-Isomerie möglichen Konfigurationen, aus derselben ungesättigten Substanz nach den verschiedenen Reduktionsmethoden entstehen können, und welche dabei quantitativ die bevorzugten sind.

Zur Lösung dieser Frage habe ich aus besonderen Gründen einen komplizierten Fall gewählt, und das *as*-Pseudocumidin⁴⁾ (1-Amino-2.4.5-trimethyl-benzol) der Hydrierung mit kolloidem Platin unterworfen, die in stark saurer Lösung fast quantitativ verlief. Es wurde die noch unbekannt Base, das 1-Amino-2.4.5-trimethyl-cyclohexan erhalten, die sich über das schwer lösliche Pikrat leicht reinigen ließ. Es war nun die Frage zu entscheiden, welche von den acht theoretisch möglichen Konfigurationen im Sinne der *cis-trans*-Isomerie entstanden war, von denen (im Bezug der Amino- auf die Mehrzahl der vorhandenen Methylgruppen) vier isomere

¹⁾ A. 397, 219 [1913]. ²⁾ A. 391, 121 [1912]. ³⁾ B. 52, 519 [1919].

⁴⁾ Das Ausgangsmaterial für diese Arbeit verdanke ich der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Hr. Geh.-Rat Prof. A. Bernthsen hatte die Güte, mir dasselbe noch am Tage vor der feindlichen Besetzung Ludwigshafens a. Rh. nach Heidelberg zu bringen. A. Skita.

cis-Formen (1—4) und vier isomere *trans*-Formen (5—8) vorauszusehen waren, während dem zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff dem 1.2.4-Trimethyl-cyclohexan vier isomere Möglichkeiten (1'—4') entsprachen.



Um festzustellen, welche der vorerwähnten acht isomeren Möglichkeiten dem 1-Amino-2.4.5-trimethyl-cyclohexan zukamen, haben wir zunächst das entsprechende Hexahydro-pseudocumenol (1-Oxy-2.4.5-trimethyl-cyclohexan) durch katalytische Hydrierung des *as*-Pseudocumenols (1-Oxy-2.4.5-trimethyl-benzol) mit kolloidem Platin in saurer Lösung hergestellt und das für diese Reaktion erforderliche *as*-Pseudocumenol durch Behandlung des Pseudocumidins mit salpetriger Säure erhalten.

Die katalytische Hydrierung des Pseudocumenols lieferte zu 60—80 % den gewünschten Alkohol und ergab aber nebenher noch zu 20—40 % den entsprechenden Kohlenwasserstoff, das 1.3.4-Trimethyl-cyclohexan.

Das 1-Oxy-2.4.5-trimethyl-cyclohexan ließ sich mit Beckmannschem Chromsäure-Gemisch leicht zu dem entsprechenden Keton, dem 2.4.5-Trimethyl-cyclohexanon-1 oxydieren, das aus seiner Bisulfitverbindung rein abgeschieden, sich durch seinen Geruch als ein dem isomeren Dihydro-isophoron nahestehender Körper erwies.

Die Derivate des Alkohols und des Ketons, mit denen sich die mit kolloidem Platin aus dem Pseudocumenol erhaltenen Körper von dem isomeren Alkohol und dem Keton unterschieden, welche aus dem *as*-Pseudocumenol mittels der Sabatierschen Reduktion unter Verwendung von Nickel als Katalysator erhalten waren¹⁾, ließen sowohl an der Reinheit, wie an der Verschiedenheit der Alkohole und Ketone keinen Zweifel. Besonders deutlich treten die Unterschiede bei den verschiedenen Schmelzpunkten der Phenylurethane und der Semicarbazone in die Erscheinung, wodurch die physikalischen Bestimmungen ihren entscheidenden Wert erhalten

¹⁾ K. v. Auwers, A. 420, 94 [1919].

Physikalische Konstanten nach K. v. Auwers¹⁾.

	1-Oxy-2.4.5-trimethyl-cyclohexan		2.4.5-Trimethyl-cyclohexanon-1		1.2.4-Trimethyl-cyclohexan	
	nach Sabatier	mit koll. Pt	nach Sabatier	mit koll. Pt	nach Sabatier	mit koll. Pt
Sdp. . .	196°	192—193°	195°	193°	140°	145—146°
D ₄ ²⁰ . .	0.898	0.912	0.896	0.905	0.778	0.790
n ₄ ²⁰ . .	1.458	1.463	1.448	1.450	1.429	1.434
E _D ²⁰ . .	+ 0.07	— 0.11	+ 0.23	+ 0.02	+ 0.21	+ 0.04
Phenylurethan			Schmp. des Semicarbazons			
Schmp. 98—99°	82.5°		176° 204°			

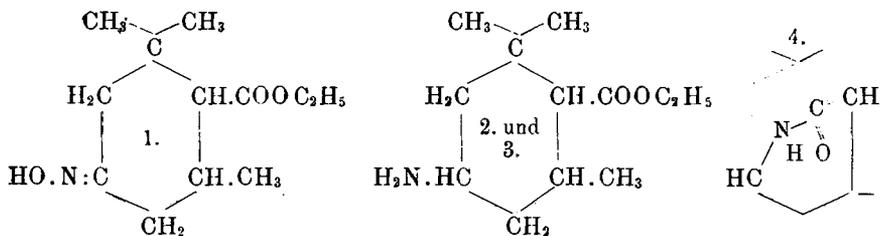
Die physikalischen Konstanten zeigen bei dem Alkohol, wie auch bei dem Keton und dem zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff, soweit dieselben mit Hilfe von kolloidem Platin aus dem Pseudocumenol hergestellt waren, größere Dichten und größere Brechungsindices, sowie kleinere Molrefraktionen, ein Hinweis darauf, daß in ihnen eine dichtere Lage der Substituenten anzunehmen ist, wie bei den Isomeren, welche nach der Sabatierschen Reduktionsmethode erhalten wurden. Die beiden 1.2.4-Trimethyl-cyclohexane sind also stereoisomer, und zwar ist die aus dem Pseudocumol nach der pyrogenen Sabatierschen Reduktion erhaltene Modifikation nach ihren physikalischen Konstanten als *trans*-1.2.4-Trimethyl-cyclohexan anzusehen im Gegensatz zu dem aus dem Pseudocumenol durch die katalytische Platinreduktion erhaltenen Kohlenwasserstoff, der als *cis*-1.2.4-Trimethyl-cyclohexan zu bezeichnen ist. Letzterer Kohlenwasserstoff entspricht sowohl dem aus dem Pseudocumenol durch die katalytische Platinreduktion erhaltenen Alkohol vom Sdp. 192—193°, der demnach als 1-Oxy-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan zu bezeichnen ist, wie auch dem Keton dieses Alkohols, dem *cis*-2.4.5-Trimethyl-cyclohexanon-1 vom Sdp. 193°.

Es handelte sich nun in erster Linie um die Möglichkeit, das so charakterisierte 1-Oxy-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan in die entsprechende Amino-Verbindung umzuwandeln, wobei ich auf die Erfahrungen einer älteren Arbeit zurückgreifen mußte.

Vor einiger Zeit hatte ich gezeigt, daß das Oxim des Dihydroisophoron-carbonsäureesters (1), in essigsaurer Lösung mit Natrium-Amalgam reduziert, einen das Lactam (4) bildenden *cis*-Aminosäureester (2) liefert, während dasselbe Oxim, mit Natrium und Alkohol behandelt, einen isomeren, nicht lactam-bildenden *trans*-Aminosäureester (3) ergab²⁾.

¹⁾ K. v. Auwers, A. 420, 92 [1919].

²⁾ B. 40, 4167 [1907].



Als nun, analoger Weise, das Oxim des *cis*-2.4.5-Trimethyl-cyclohexanons-1 vom Schmp. 106° in saurer Lösung reduziert wurde, bildete sich sowohl bei der katalytischen Reduktion in essigsaurer Lösung, wie auch in essigsaurer Lösung mit Natrium-Amalgam eine Base, die durchaus identisch mit derjenigen war, welche durch die katalytische Reduktion des Pseudocumidins erhalten worden war. Die Gleichheit der beiden Präparate ist durch eine Reihe von Derivaten desamins, besonders durch sein charakteristisches Pikrat vom Schmp. 212°, festgelegt worden, und es ist daher kein Zweifel, daß dadurch diese Base als 1-Amino-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan anzusprechen ist.

Durch die Reduktion des Oxims des *cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexans vom Schmp. 106° mit Natrium und Alkohol entstand ein isomeres 1-Amino-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan, das sich durch seinen Siedepunkt, besonders scharf aber durch seine Derivate von der früher erhaltenen unterschied. Die in alkalischer Lösung erhaltene Substanz war eine coniinartig riechende Base, welche bei Zimmertemperatur zu schönen Kristallen vom Schmp. 21° erstarrte. Da diese Base aus demselben Oxim wie die isomere Base entstanden war, so konnte die Isomerie der beiden Amine lediglich auf eine Verschiedenheit der relativen Stellung der Aminogruppen zu den Methylgruppen begründet sein. Nach Analogie mit der Herstellung des lactam-bildenden *cis*-Aminoesters war infolgedessen die in saurer Lösung entstandene Base als *cis*-1-Amino-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan und die in alkalischer Lösung in Analogie mit dem nicht anhydrid-bildenden Aminoester gebildete als *trans*-1-Amino-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan anzusehen. Dieses auf chemische Analogien gestützte Ergebnis erfährt durch die Feststellung der physikalischen Konstanten der beiden Amine eine weitere Stütze.

Die physikalischen Daten der Amine zeigen in ähnlicher Weise deutliche Unterschiede, wie sie bei den Alkoholen und Kohlenwasserstoffen beobachtet wurden. Auch sind die Unterschiede in den Schmelzpunkten der Derivate sehr scharf und lassen einen Zweifel an der Isomerie ausgeschlossen erscheinen.

Physikalische Konstanten nach K. v. Auwers.

	<i>cis</i> -1-Amino- <i>cis</i> -2.4.5-trimethyl- cyclohexan	<i>trans</i> -1-Amino- <i>cis</i> -2.4.5-trimethyl- cyclohexan	<i>cis</i> -1-Oxy- <i>cis</i> - 2.4.5-trimethyl- cyclohexan	<i>trans</i> -1-Oxy- <i>cis</i> - 2.4.5-trimethyl- cyclohexan
Sdp.	190.5—191°	187—188°	192—193°	196°
D_4^{20}	0.864	0.857	0.912	0.906
n_D^{20}	1.462	1.458	1.463	1.461
$E_{\Sigma D}$	—0.13	—0.09	—0.11	—0.03
	Pikrat, Schmp.		Phenyl-urethan, Schmp.	
	212°	187.5°	82.5°	93°
	salzsaures Salz, Schmp.		Schmp. des zugehörigen Keton- Semicarbazon	
	228°	260°	204°	204°
	bromcampher-sulfosaures Salz, Schmp.			
	108°	174—175°		
	Thio-harnstoff, Schmp.			
	164°	155°		

Immerhin schien es nicht überflüssig, noch nach einem weiteren Beleg dafür zu suchen, daß bei der Hydrierung von Doppelbindungen in saurer Lösung die Bildung der *cis*-Form und bei der Reduktion in alkalischer Lösung das Entstehen der *trans*-Form begünstigt wird. Um dies nachzuweisen, wurde das *cis*-2.4.5-Trimethyl-cyclohexanon-1 einerseits der katalytischen Reduktion in essigsaurer Lösung unterworfen und auch andererseits mit Natrium und Alkohol reduziert. Es wurden so zwei isomere Alkohole erhalten, welche sich, besonders durch die verschiedenen Schmelzpunkte ihrer Phenyl-urethane zweifellos verschieden zeigten, und die sich als *cis-trans*-Isomere in bezug auf die Hydroxylgruppen auch dadurch zu erkennen gaben, daß sie bei der Oxydation mit der Beckmannschen Lösung wieder dasselbe Keton lieferten, dessen Semicarbazon bei 204° schmolz. Wie die physikalischen Konstanten zeigen, war bei der sauren Reduktion des Ketons das *cis*-1-Oxy-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan, und bei der alkalischen Reduktion das *trans*-1-Oxy-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan entstanden.

Das *cis*-1-Oxy-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan erwies sich als identisch mit dem durch die katalytische Hydrierung des Pseudocumenols mit kolloidem Platin in essigsaurer Lösung erhaltenen Alkohol, dem somit dieselbe Konfiguration zu ertheilen ist.

Das *trans*-1-Oxy-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan ist nicht identisch mit dem 1-Oxy-2.4.5-trimethyl-cyclohexan, das durch die Reduktion nach Sabatier aus dem Pseudocumenol darge-

stellt worden ist¹⁾; dieser Alkohol besitzt nicht nur ein anderes Phenyl-urethan vom Schmp. 98—99°, sondern entspricht, zum Keton oxydiert, auch einem anderen Semicarbazon vom Schmp. 176°. Infolgedessen kann die Isomerie der mit kolloidem Platin und Nickel erhaltenen Alkohole nicht auf der verschiedenen Lage der OH-Gruppen beruhen, sondern muß durch eine ungleiche Lagerung der Methylgruppen bedingt sein. Daher muß — da die *cis*-Stellung der Methylgruppen bereits wahrscheinlich gemacht wurde — dieser nach der Sabatierschen Reduktion erhaltene isomere Alkohol als ein 1-Oxy-*trans*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan bezeichnet werden, aus dem durch Oxydation das *trans*-2.4.5-Trimethyl-cyclohexanon-1, das Keton, dessen Semicarbazon bei 176° schmilzt, entsteht.

Physikalische Konstanten nach K. v. Auwers.

	Phenyl- urethan, Schmp.	SDp.	D ₄ ²⁰	n ₄ ²⁰	E _D
<i>trans</i> -1-Oxy- <i>cis</i> -2.4.5-trimethyl- cyclohexan	93°	196°	0.906	1.461	—0.08
1-Oxy- <i>trans</i> -2.4.5-trimethylcyclo- hexan (nach Sabatier)	98—99°	196°	0.898	1.458	—0.07
<i>cis</i> -2.4.5-Trimethyl-cyclo- hexanon-1	Schmp. 204°	193°	0.905	1.450	+ 0.02
<i>trans</i> -2.4.5-Trimethyl-cyclo- hexanon-1 (nach Sabatier) »	176°	195°	0.896	1.448	+ 0.23

Durch Behandlung des *cis*-1-Amino-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexans mit salpetriger Säure wurde ein Alkohol erhalten, dessen Konstanten keinen Zweifel an dem Vorhandensein des *cis*-1-Oxy-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexans ließen, so daß — da ein solcher Nachweis, infolge der bereits erfolgten Beweisführung, nicht mehr erforderlich war —, diese Tatsache zeigt, daß in diesem Falle die Umlagerung der *cis*- in eine *trans*-Form, ähnlich der Waldenschen Umkehrung, hier nicht erfolgt war.

Die durch katalytische Hydrierung des *as*-Pseudocumidins, in Ausbeute von 95 % d. Th., erhaltene Base, welche über das Pikrat vom Schmp. 212° gereinigt worden war, ist nicht das einzige Reaktionsprodukt dieser Hydrierung. Aus den Mutterlaugen der Pikrate wurde noch ein zweites Pikrat vom Schmp. 152° abgeschieden, das beim Umkrystallisieren seinen Schmelzpunkt nicht mehr veränderte. Die freie Base, welche diesem Pikrat entsprach, siedete bei 182—184° und erwies sich bei der Analyse als Isomeres des

¹⁾ loc. cit.

in der Hauptmenge entstandenen *cis*-1-Amino-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexans vom Sdp. 190—191°. Obwohl diese Base nur in Menge von 5 % gebildet worden war, konnte sie doch aus den angesammelten Mutterlaugen in Mengen von 3 g isoliert werden, die zur Herstellung einiger Derivate, sowie zur Bestimmung der physikalischen Konstanten dieser Base fürs erste genügten.

Durch Bestimmung der physikalischen Konstanten durch K. von Auwers wurden Zahlen erhalten, welche innerhalb der Fehlergrenzen des *cis*-1-Amino-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexans lagen, die also für das Vorhandensein einer *cis*-Form sprechen. Da außer dem Pikrat noch ein bei 110° schmelzender Thioharnstoff das Vorhandensein des dritten isomeren Amino-trimethyl-cyclohexans bestätigte, so ist dessen Isomerie in einer anderen Stellung der Methylgruppen zu suchen, wofür auch der niedrigere Siedepunkt dieser Base spricht.

Trotz der Vorsicht, mit der man mit Schlußfolgerungen in einem neu betretenen Gebiete vorgehen muß, kann man nach diesen Ergebnissen doch sagen: die Tatsachen sprechen dafür, daß bei der Reduktion von Doppelbindungen in saurer Lösung, z. B. bei der katalytischen Platinreduktion, das Entstehen der *cis*-Formen begünstigt ist, und daß bei den Reduktionen in alkalischen und neutralen Medien die Bildung der *trans*-Formen leichter erfolgt. Diese Erkenntnis bezieht sich allerdings nur auf die bis her untersuchten Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Amine und muß sowohl innerhalb dieser Gruppen, als auch noch in anderen Körperklassen weiter überprüft werden.

Versuche,

Bearbeitet von Hrn. cand. chem. Wilhelm Hennenbruch¹⁾.

1. Die Herstellung von *cis*-2.4.5-Trimethyl-cyclohexanon-1.
 - a) Die katalytische Hydrierung des *as*-Pseudocumenols (1-Oxy-2.4.5-trimethyl-benzol) mit kolloidem Platin zu *cis*-1-Oxy-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan und *cis*-1.2.4-Trimethyl-cyclohexan.

Das für diese Reaktion erforderliche *as*-Pseudocumenol wurde durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *as*-Pseudocumidin dargestellt. Es ließ sich mit großer Leichtigkeit in kolloider Platinlösung von folgender Zusammensetzung hydrieren:

¹⁾ Inaug.-Dissertation Wilhelm Hennenbruch, Freiburg i. B. 1920, Über die *cis-trans*-Isomerie des Hexamethylens.

50 g Pseudocumenol (Schmp. 69°), 120 ccm Eisessig, 40 ccm kolloide Platinlösung (0.5% Platin), 25 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure; 40 ccm einer 10-proz. wäßrigen Lösung von Gummi arabicum und 20 ccm Wasser. Das Gemisch, ein dicker Brei, geht bei der Hydrierung bereits bei Zimmertemperatur und einem Überdruck von 1—3 Atm. Wasserstoff geschüttelt in Lösung, wobei statt der für 3 Mol. berechneten 25 l bei der erschöpfenden Hydrierung ca. 30 l, also etwa 4 Mol., in 2 Stdn. aufgenommen werden. Hierbei entsteht der gewünschte Alkohol und nebenbei zu 45% der Kohlenwasserstoff, das 1.2.4-Trimethyl-cyclohexan. Bricht man aber die Absorption bei der theoretischen Menge ab, so erhält man den Alkohol in Ausbeute von 75% neben 20% des Kohlenwasserstoffes. Zur Gewinnung der genannten Reaktionsprodukte wurde das Reaktionsgemisch mit Soda alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Der übergegangene Alkohol und Kohlenwasserstoff können fast quantitativ vom Destillat abgehoben werden. Nach mehrmaliger Destillation im Vakuum siedete der abgetrennte Kohlenwasserstoff, das 1.2.4-Trimethyl-cyclohexan, bei 11 mm und 33°, bei 760 mm und 144.8—145.8° (korr.).

0.1995 g Sbst.: 0.6255 g CO₂, 0.2519 g H₂O.

C₉H₁₈ (126). Ber. C 85.7, H 14.3.

Gef. » 85.5, » 14.1.

Bromlösung wird nicht entfärbt.

Das *cis*-1-Oxy-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan siedet bei 17 mm und 84°, bei 760 mm und 191—193° (korr.).

0.2196 g Sbst.: 0.6107 g CO₂, 0.2465 g H₂O.

C₉H₁₈O (142). Ber. C 76.00, H 12.70.

Gef. » 75.84, » 12.56.

Das Phenyl-urethan wurde aus Weingeist in Krystallen vom Schmp. 83.5° erhalten.

0.2710 g Sbst.: 0.72985 g CO₂, 0.2102 g H₂O.

C₁₆H₂₃O₂N (261). Ber. C 73.60, H 8.8.

Gef. » 73.45, » 8.68.

b) Die Oxydation von *cis*-1-Oxy-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan mit Beckmannschem Chromsäure-Gemisch zu *cis*-2.4.5-Trimethyl-cyclohexanon-1.

68 g *cis*-1-Oxy-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan vom Sdp. 192—193° (korr.) wurden in 120 ccm Eisessig gelöst und unter lebhaftem Umschwenken und Kühlen mit 280 ccm Beckmannscher Chromsäure-Lösung, welche die theoretische Menge Sauerstoff entwickelte, unter guter Kühlung derartig oxydiert, daß die Reaktion die Temperatur 70° nicht überschritt. Sie war in der

Hauptsache bereits in 10 Minuten erfolgt und wurde sodann auf dem Wasserbade bei 80° noch eine Stunde bis zu ihrer völligen Beendigung fortgeführt.

Zur Gewinnung des Ketons wurde das alkalisch gemachte Reaktionsgemisch mit Wasserdampf behandelt, das Keton vom Destillate abgehoben und mit konzentrierter Bisulfidlösung geschüttelt, wobei alles zu einer weißen Krystallmasse erstarrte. Diese wurde abgesaugt, nach dem Waschen mit Äther mit Sodalösung zerlegt und mit Wasserdampf destilliert. Nach dieser Reinigung siedete das Keton vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 193° (korr.). Ausbeute 60 g oder 89% d. Th.

0.2983 g Sbst.: 0.84395 g CO₂, 0.3015 g H₂O.

C₉H₁₆O (141). Ber. C 77.10, H 11.40.

Gef. » 77.16, » 11.31.

Das Semicarbazon fällt quantitativ aus beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von 2 g Keton und 1.6 g Semicarbazid-Chlorhydrat mit 2 g Kaliumacetat und 6 ccm Wasser und krystallisiert aus Alkohol in schönen Nadeln vom Schmp. 204°.

0.1897 g Sbst.: 37.3 ccm N (18°, 728 mm).

C₁₀H₁₉ON₃ (197). Ber. N 21.30. Gef. N 21.63.

Das Oxim wird leicht erhalten, wenn 26 g des Ketons, in 100 ccm Weingeist gelöst, nacheinander mit einer heißen Lösung von 25 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 25 g Wasser und mit einer heißen Auflösung von 25 g festem Kali in 25 g Wasser versetzt werden.

Krystalle aus Weingeist vom Schmp. 105°. Ausbeute 76% d. Th.

0.3104 g Sbst.: 0.7919 g CO₂, 0.31094 g H₂O.

C₉H₁₇ON (155). Ber. C 69.70, H 11.00.

Gef. » 69.85. » 11.21.

2. Herstellung von *cis*-1-Oxy-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan aus *cis*-2.4.5-Trimethyl-cyclohexanon-1.

8 g *cis*-2.4.5-Trimethylcyclohexanon vom Sdp. 193° (korr.) wurden in 80 ccm Eisessig gelöst, in eine Mischung von 10 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure, 20 ccm kolloider Platinlösung (0.5% Pt), 20 ccm 10-proz. Lösung von Gummi arabicum, 4 ccm konz. Salzsäure vom spez. Gew. 1.16 eingetragen und der Hydrierung unterworfen.

Nach Aufnahme der theoretisch erforderlichen Wasserstoffmenge, die bei einem Überdruck von 1—2 Atm. in 10 Minuten erfolgt war, wurde der Versuch abgebrochen und der Alkohol aus dem alkalisch

gemachten Reaktionsgemisch mit Wasserdämpfen übergetrieben. Nach der zweiten Destillation siedete er bei 192° (korr.) bei 760 mm.

0.3210 g Sbst.: 0.8409 g CO₂, 0.3324 g H₂O.

C₉H₁₈O (142). Ber. C 76.00, H 12.70.

Gef. » 75.91, » 12.61.

Das Phenyl-urethan erwies sich durch seinen Schmp. 83.5° als identisch mit dem Phenyl-urethan des Alkohols, welcher durch die katalytische Reduktion des *as*-Pseudocumenols mit kolloidem Platin hergestellt worden war.

3. Herstellung von *trans*-1-Oxy-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan.

10 g *cis*-2.4.5-Trimethylcyclohexanon-1 vom Sdp. 193° (korr.) wurden in wäßrigem Äther gelöst und unter Umschütteln die 8-fache theoretisch berechnete Menge Natrium = 25 g eingetragen, die völlige Lösung wurde durch allmählichen Wasserzusatz herbeigeführt. Die bei dieser Reaktion entstandene Natronlauge wurde abgelassen, die ätherische Lösung mit geglühter Pottasche getrocknet und der Alkohol nach dem Verdampfen des Äthers destilliert. Er zeigte bei 35 mm einen Siedepunkt von 112° und bei 760 mm den Sdp. 196° (korr.).

0.3102 g Sbst.: 0.86805 g CO₂, 0.3471 g H₂O.

C₉H₁₈O (142). Ber. C 76.00, H 12.70.

Gef. » 76.31, » 12.52.

Das Phenyl-urethan dieses Alkohols wurde aus Weingeist in Krystallen vom Schmp. 95° erhalten.

Der saure Phthalsäureester: 2 g Alkohol, 2 g Phthalsäureanhydrid, 0.7 g Pyridin wurden 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, das Reaktionsprodukt in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Es wurden so Krystalle aus Äther-Ligroin vom Schmp. 81—83.5° erhalten.

0.2418 g Sbst.: 0.26505 g CO₂, 0.1585 g H₂O.

C₁₇H₂₂O₄ (290). Ber. C 70.30, H 7.54.

Gef. » 70.50, » 7.35.

4. Herstellung von *cis*-1-Amino-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan.

a) Aus *as*-Pseudocumidin (1-Amino-2.4.5-trimethyl-benzol).

Das verwendete *as*-Pseudocumidin destillierte bei 232—235°, krystallisierte aus Alkohol mit dem Schmp. 68° und ergab eine Benzoylverbindung vom Schmp. 171°, der sich bei weiterem Krystallisieren nicht änderte, so daß dieses Präparat als rein und einheit-

lich anzusehen war. Die Acetylverbindung des *as*-Pseudocumidins schmilzt, aus Alkohol krystallisiert, bei 161—162°.

13.5 g *as*-Pseudocumidin ($\frac{1}{10}$ Mol.) wurden in 100 g Eisessig und 20 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.16 gelöst, auf 60° vorgewärmt und zu einer gleichfalls auf 60° vorgewärmten Lösung hinzugefügt, welche aus 30 ccm Platinchlorwasserstoffsäure (10% Pt), 30 ccm kolloider Platinlösung (0.5% Pt), 30 ccm 10-proz. wäßrige Gummiarabicum-Lösung und 30 ccm Wasser bestand. Die platinhaltige Lösung wurde vorher mit Wasserstoff bei 1 Atm. Überdruck geschüttelt. Die Wasserstoff-Absorption des Pseudocumidins erfolgt bei 55° unter 2 Atm. Überdruck und verläuft exotherm, wodurch sich die Reaktionstemperatur leicht auf ca. 70° erhöht. Die mit 6.721 berechnete Menge Wasserstoff wurde in 2 Stdn. aufgenommen, worauf ein Stillstand der Absorption eintrat. Zur Ausflockung des Platin-kolloids wurde die Temperatur auf 100° erhöht und noch 20—40 Minuten fortgeschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Platins wurde das Filtrat mit Kochsalz gesättigt und mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Die Base wurde aus der alkalischen Flüssigkeit mit Wasserdämpfen übergetrieben, ausgeäthert und nach dem Verdampfen des mit Pottasche getrockneten Äthers über Natrium destilliert. Der Siedepunkt betrug bei 17 mm 74°, bei 760 mm 188—190° (korr.).

Die Ausbeute betrug 85% d. Th.

0.2646 g Sbst.: 0.7449 g CO₂, 0.3168 g H₂O. — 0.2914 g Sbst.: 26.5 ccm N (19°, 746 mm).

C₉H₉N (141). Ber. C 76.60, H 13.50, N 9.90.

Gef. » 75.84, » 12.56, » 10.14.

Das Amin zieht an der Luft leicht Kohlensäure unter Bildung eines festen Carbonates an.

Pikrat. 24 g Amin in 120 ccm Weingeist aufgelöst, mit 395 ccm heißer, 10-proz. alkoholischer Pikrinsäure-Lösung versetzt, scheidet nach Zufügen von 350 ccm heißem Wasser beim Erkalten 50 g Pikrat aus, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 208° sintert und bei 212° schmilzt.

0.1983 g Sbst.: 27.3 ccm N (15°, 730 mm).

C₁₅H₂₂N₄O₇ (370.2). Ber. N 15.14. Gef. N 13.38.

Die aus diesem Pikrat frei gemachte Base siedet bei 190.5—191° (korr.). Das salzsaure Salz, erhalten durch Einleiten von trockner Salzsäure in die ganz trockne ätherische Lösung der Base, liefert aus sehr wenig Alkohol und Äther Krystalle vom Schmp 227—228°. Es ist hygroskopisch, aber nicht zerfließlich.

0.2279 g Sbst.: 0.1822 g AgCl.

C₉H₂₀NCl (177.6). Ber. Cl 19.96. Gef. Cl 19.78.

Das *d*- α -brom-campher- π -sulfosaure Salz krystallisiert aus Alkohol in schneeweißen Nadeln vom Schmp. 171.5°.

0.2084 g Subst.: 0.0848 g AgBr, 0.108 g BaSO₄.

C₉H₁₉N, C₁₀H₁₅O₄BrS (452). Ber. Br 17.68, S 7.69.

Gef. » 17.32, » 7.11.

Die Acetylverbindung krystallisiert aus Essigäther in Nadeln vom Schmp. 100°.

0.3103 g Subst.: 22.0 ccm N (15°, 735 mm).

C₁₁H₂₁ON (183). Ber. N 7.70. Gef. N 7.97.

Die Benzoylverbindung zeigt, aus Alkohol oder Eisessig krystallisiert, einen Schmp. 107.5—108°.

0.27105 g Subst.: 0.7782 g CO₂, 0.2305 g H₂O.

C₁₆H₂₃ON (245). Ber. C 78.4, H 9.40.

Gef. » 78.3, » 9.54.

Der Phenyl-harnstoff wurde als Öl erhalten.

Der Phenyl-thioharnstoff, aus äquimolekularen Mengen Base und Phenylsenföhl in ätherischer Lösung hergestellt, krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 164°.

0.2426 g Subst.: 0.10725 g Bariumsulfat.

C₁₆H₂₄N₂S (276). Ber. S 11.60. Gef. S 11.42.

b) Aus *cis*-2.4.5-Trimethyl-cyclohexanon-1-Oxim.

1. Mit Natriumamalgam und Eisessig reduziert.

5 g Oxim vom Schmp. 105° wurden in 50 g absolutem Alkohol gelöst, zum Sieden erhitzt und in die Lösung allmählich 180 g 2½-proz. Natriumamalgam und 160 g Eisessig eingetragen. Das abgeschiedene Quecksilber wurde abfiltriert, und aus dem Filtrate nach dem Abdestillieren des Alkohols mit Wasserdampf noch etwas unverändertes Oxim durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden. Aus dem Filtrat dieser Lösung, welche alkalisch gemacht wurde, wurde die Base mit Wasserdampf abgetrieben. Sie siedete bei 188—190° (korr.), lieferte ein Pikrat vom Schmp. 208° und eine Benzoylverbindung vom Schmp. 108°, neben welcher jedoch noch in geringer Menge eine zweite Benzoylverbindung vom Schmp. 174° erhalten wurde, die diesen Schmelzpunkt bei weiterem Krystallisieren nicht mehr veränderte.

2. Durch katalytische Reduktion mit kolloidem Platin in saurer Lösung.

8 g Oxim vom Schmp. 105°, gelöst in 100 ccm. Eisessig und 10 ccm konz. Salzsäure vom spez. Gew. 1.16, wurden zu einer mit

Wasserstoff geschüttelten Lösung von 15 ccm Platinchlorwasserstoffsäure (10-proz.), 30 ccm kolloider Platinlösung (0.5-proz.) und 30 ccm Gummi-arabicum-Lösung (10-proz.) hinzugefügt. Die Hydrierung erfolgte bei Zimmertemperatur bei 1.5 Atm. Überdruck sehr rasch und wurde nach Aufnahme der theoretischen Menge Wasserstoff abgebrochen. Aus der alkalisch gemachten Lösung wurde die Base mit Wasserdämpfen destilliert. Die bei 188—190° (korr.) siedende Base lieferte ein Pikrat vom Schmp. 208° und eine Benzoylverbindung, die bei 108° schmolz.

0.2739 g Sbst.: 25.3 ccm N (18°, 734 mm).

$C_9H_{19}N$ (135). Ber. N 9.9. Gef. N 10.07.

Das salzsaure Salz liefert Krystalle aus Wasser oder Alkohol-Äther, die bei 260° verkohlen.

0.2543 g Sbst.: 0.2034 g AgCl.

$C_9H_{20}NCl$ (177.6). Ber. Cl 19.96. Gef. Cl 19.84.

Das *d*- α -brom-campher- π -sulfosaure Salz, zunächst als zähflüssiges Öl erhalten, ergab daraus Krystalle, die aus Benzol-Äther-Ligroin oder besser noch aus 1.2.4-Trimethyl-cyclohexan krystallisieren, einen Zersetzungspunkt von 205° zeigen und bei 210° völlig verkohlen.

Die Benzoylverbindung wurde aus verdünntem Alkohol oder 50-proz. Essigsäure in Nadeln vom Schmp. 174.5° erhalten.

0.2814 g Sbst.: 14.2 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{16}H_{23}ON$ (245). Ber. N 5.7. Gef. N 5.64.

Der Phenyl-harnstoff krystallisiert in Nadeln aus Äther vom Schmp. 169°.

0.2213 g Sbst.: 21.6 ccm N (14°, 740 mm).

$C_{16}H_{24}ON_2$ (260). Ber. N 10.80. Gef. N 11.14.

Der Phenyl-thioharnstoff wird in Krystallen aus Alkohol oder Äther vom Schmp. 155° erhalten.

0.2137 g Sbst.: 0.1787 g BaSO₄.

$C_{16}H_{24}N_2S$ (276). Ber. S 11.60. Gef. S 11.49.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *trans*-1-Amino-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan.

9 g salzsaures Amin, mit 4.5 g Natriumnitrit in 18 ccm Wasser versetzt, wurden 12 Stdn. im Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das abgeschiedene Öl ergab nach dem Trocknen mit entwässelter Pottasche, neben geringen Mengen 1.2.5-Trimethyl-cyclohexan vom Sdp. 149° (korr.), den bei 196° (korr.) siedenden Alkohol.

0.3102 g Sbst.: 0.86805 g CO₂, 0.3871 g H₂O.

$C_9H_{18}O$ (142). Ber. C 76.00, H 12.70.

Gef. > 76.31, > 12.51.

Das Phenyl-urethan zeigte den Schmp. 95°.

Der saure Phthalsäureester ergab Krystalle aus Äther-Ligroin vom Schmp. 81—83°.

0.2418 g Sbst.: 0.26505 g CO₂, 0.1585 g H₂O.

C₁₇H₂₂O₄ (290.2). Ber. C 70.30, H 7.54.

Gef. » 70.50, » 7.35.

6. Herstellung von *cis*-1-Amino-*cis-trans*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan.

Durch katalytische Reduktion des *as*-Pseudocumidins mit kolloidem Platin.

Aus den Mutterlaugen des Pikrates des *cis*-1-Amino-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexans vom Schmp. 208° konnte noch ein zweites Pikrat krystallisiert werden, das nach Vereinigung mehrerer gleichartiger Mutterlaugen in einer Menge erhalten wurde, welche die Darstellung des reinen Pikrates ermöglichte. Dieses zeigte einen Schmp. 153°, den es bei weiterem Krystallisieren aus Aceton nicht mehr änderte. Ein Gemisch dieses Pikrates mit dem früher erwähnten vom Schmp. 208° gab eine starke Schmelzpunktserniedrigung. Aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf destilliert, wurde aus diesem Pikrat eine Base in Gesamtmenge von 3 g erhalten, die sich durch ihre Analyse als isomeres Amino-trimethyl-cyclohexan zu erkennen gab und einen Sdp. 181—182° (korr.) zeigte.

0.2417 g Sbst.: 0.6779 g CO₂, 0.2942 g H₂O.

C₉H₁₉N (141). Ber. C 76.60, H 13.50.

Gef. » 76.49, » 13.62.

Der Phenyl-thioharnstoff, aus Aceton und Wasser krystallisiert, zeigte einen Schmelzpunkt von 110°.

0.2614 g Sbst.: 0.2254 g BaSO₄.

C₁₆H₂₄N₂S (276). Ber. S 11.60. Gef. S 11.84.