

frei von Anorganischem ist, und krystallisiert aus Alkohol im Extraktions-Apparat oder reinigt wie unten über das Ammoniumsalz. Bräunlich-rotes Pulver, unschmelzbar. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Mitteln. Mit Alkalilauge Übergang in schwer lösliche Salze; in verd. Ammoniak leicht löslich. Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelgrüner Farbe.

0.1218 g Sbst.: 0.2227 g CO<sub>2</sub>, 0.0325 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 49.9, H 3.0. Gef. C 49.9, H 3.0.

Ammoniumsalz, C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(COONH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O oder C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>(COONH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>:

Man löst die Rohsäure in heißem Ammoniak, gibt konz. Ammoniumnitrat-Lösung bis zur beginnenden Krystallbildung zu und läßt erkalten; die ausgeschiedenen braunroten Nadeln werden mit Ammoniumnitrat-Lösung, Alkohol und Äther gewaschen. In Wasser leicht löslich.

0.1261 g Sbst.: 0.1770 g CO<sub>2</sub>, 0.0632 g H<sub>2</sub>O. — 0.3454 g Sbst.: 37.6 ccn N (19°, 757 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 38.2, H 5.5, N 12.7. Gef. C 38.3, H 5.6, N 12.6.

Erhitzen auf 160° bis zur Gewichtskonstanz liefert unter Abspaltung von NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O die wasserfreie Dipyrylen-tetracarbonsäure in etwas dunkelbrauner Farbe zurück: 0.1747 g Sbst. 0.0419 g = 24.0% Verlust; ber. 23.7%.

#### 412. J. Böeseken: Notiz über die Konfiguration der cyclischen 1.2-Diole.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Delft, Holland.]

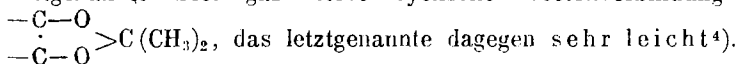
(Eingegangen am 5. Oktober 1923.)

Die Mitteilungen von Nametkin und seinen Mitarbeitern über die Methyl-1- und Phenyl-1-cyclohexandiole im Septemberheft dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> veranlassen mich, auf Untersuchungen über Polyhydroxylverbindungen hinzuweisen, welche schon seit 1911 im hiesigen Laboratorium im Gange sind. In dieser Zeitschrift habe ich 1913<sup>2)</sup> über den damaligen Stand dieser Untersuchungen eine Übersicht gegeben; man sieht daraus, daß die Polyhydroxylverbindungen die elektrische Leitfähigkeit der Borsäure erhöhen und daß diese Erhöhung eng zusammenhängt mit der Lagerung der an Kohlenstoff gebundenen Hydroxylgruppen im Raum.

Seitdem sind die Untersuchungen in verschiedenen Richtungen fortgesetzt worden, wobei auch mehrere cyclische 1.2-Diole in das Untersuchungsgebiet einbezogen worden sind; eine Übersicht über diese Arbeiten und ihre wichtigsten Folgerungen ist im Recueil des Trav. Chim. des P.-B.<sup>3)</sup> veröffentlicht worden. Ohne hierauf näher einzugehen, möchte ich nur hervorheben, daß dabei bewiesen wurde, daß das Hydrindendiol, das durch Hydratation des Inden-oxyds gewonnen wurde, nicht das erwartete *cis*-Diol-1.2, sondern hauptsächlich das *trans*-Diol war. Auch das Cyclopentenoxyl gab ausschließlich *trans*-Cyclopentandiol-1.2 (bewiesen durch die Spaltung in die optischen Antipoden mittels *l*-Menthylisocyanats und das Fehlen einer positiven Wirkung auf die Leitfähigkeit der Borsäure). Das isomere Cyclopentandiol-1.2, aus Cyclopenten durch Oxydation mittels KMnO<sub>4</sub>, veranlaßte dagegen eine Erhöhung der Leitfähigkeit und hat also die Hydroxylgruppen in günstiger Lage, d. i. in *cis*-Stellung. Diese Konfigurationsbestimmung wurde noch erhärtet durch das Verhalten Aceton gegenüber: Das

<sup>1)</sup> B. 56, 1803—1810 [1923].    <sup>2)</sup> B. 46, 2612—2628 [1913].    <sup>3)</sup> R. 40, 553—568 [1921].

erstgenannte Diol gab keine cyclische Acetonverbindung vom Typus



Bei den Cyclohexandiolen haben wir ähnliches gefunden: Das Diol-1.2 aus Cyclohexen-oxyd und  $\text{H}_2\text{O}$  ist ausschließlich *trans*-Cyclohexandiol, während das aus Cyclohexen mittels  $\text{KMnO}_4$  gewonnene Diol ebenfalls ausschließlich das *cis*-Diol ist<sup>5</sup>). Dieses letztere Glykol konnte von Brunel<sup>6</sup>), der das *trans*-Diol bereitet zu haben glaubte, nicht in seine optischen Antipoden gespalten werden, während es Hrn. Derx (l. c.) verhältnismäßig leicht gelang, mittels Strychnins die Diol-schwefelsäure — aus dem wirklichen *trans*-Diol — zu spalten und daraus die zwei optischen Isomeren abzuscheiden<sup>7</sup>). Dieses spaltbare Diol gab keine cyclische Acetonverbindung, das Isomere wiederum sehr leicht (siehe übrigens die folgende Notiz).

Die Bezeichnung *cis* und *trans* für die cyclischen Diole, wie sie bis heute in der Literatur und auch in den Mitteilungen des Hrn. Nametkin und seiner Mitarbeiter gebraucht wurde, muß also umgekehrt werden.

Seit einem Jahre ist Hr. Maan im hiesigen Institut damit beschäftigt, die Untersuchung mit einigen Cyclohexan-Derivaten fortzusetzen, besonders mit 1-Methyl-, 1-Phenyl- und 1-Cyclohexyl-cyclohexandiol-1.2. Für ihre Darstellung hat er denselben Weg wie Nametkin und seine Schüler eingeschlagen und dabei die folgenden Eigenschaften festgestellt.

#### *cis*- und *trans*-Methyl-1-cyclohexandiole-1.2.

Das bei  $67^\circ$  schmelzende Diol<sup>8</sup>) wurde durch Oxydation von Methyl-1- $\Delta^{1.2}$ -cyclohexen mittels 4-proz.  $\text{KMnO}_4$  bei  $-30^\circ$  dargestellt. Es bildet eine cyclische Acetonverbindung, Sdp.  $183.5\text{—}184^\circ$ ; M.-R. ber. 47.12, gef. 47.08; es ist also das *cis*-Diol. Mit Borsäure und KOH wurde ein kristallinisches Salz erhalten:  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{CH}_3)(\text{H})\text{:O}_2\text{:BOK} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Das Isomere, Schmp.  $84^\circ$ , wurde in theoretischer Ausbeute erhalten durch  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen von Methyl-1-cyclohexen-oxyd-1.2 mit 0.05-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Es gab keine Acetonverbindung und ebenso wenig ein komplexes Salz mit Borsäure und Kali. Eine Trennung der beiden Isomeren konnte sowohl mit Aceton als mittels des Borsäuresalzes durchgeführt werden.

#### *cis* und *trans*-Phenyl-1-cyclohexandiole-1.2.

Das bei  $95^\circ$  schmelzende Diol wurde nach zwei Verfahren dargestellt: 1. aus Phenyl-1- $\Delta^{1.2}$ -cyclohexen und 4-proz.  $\text{KMnO}_4$  bei  $-30^\circ$ ; es bildet eine Acetonverbindung, Sdp.<sub>18</sub>  $155\text{—}157^\circ$ ; M.-R. ber. 66.5, gef. 67.1; es ist also das *cis*-Diol; 2. durch Hydratation von Phenyl-1-cyclohexen-oxyd-1.2 mit 0.05-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dabei bildete sich neben dem *cis*-Diol eine isomere Verbindung. Nach dem Umkristallisieren und der Abscheidung der Hauptmasse des *cis*-Diols wurde die Mutterlauge mit Aceton und HCl gekocht; dabei geht alles *cis*-Diol in die Acetonverbindung über. Es bleibt eine in kurzen, gedrunghenen Prismen kristallisierende Substanz zurück, Schmp.  $98.5^\circ$ .

<sup>4</sup>) Chr. van Loon, Dissertat., Delft 1919.

<sup>5</sup>) H. G. Derx, R. 41, 312—342 [1922]. <sup>6</sup>) A. ch. [8] 6, 219 und 245 [1905].

<sup>7</sup>) Das positive Diol wurde rein gewonnen;  $[\alpha]_D^{20}$  in wäßriger Lösung ( $c=1.8\%$ )  $= +41^\circ 16'$ , Schmp.  $110.5^\circ$ . Das racemische *trans*-Diol schmilzt bei  $101.5^\circ$ , das *cis*-Diol bei  $98^\circ$ .

<sup>8</sup>) siehe auch A. 359, 306 [1908].

Ber. C 74,96, H 8,39. Gef. C 74,83, H 8,34.

Mol.-Gew. (Sdp.-Erhöb. in Aceton). Ber. 192, Gef. 215.

Es entsteht bei der Hydratation des Oxyds hauptsächlich *cis*- neben wenig *trans*-Diol. Das ist aber die Folge einer Nebenreaktion; unter den Umständen der Hydratation, Kochen mit verd. Schwefelsäure, geht das *trans*-Diol größtenteils in *cis*-Diol über. Wir haben dies merkwürdige Verhalten durch einen besonderen Versuch festgestellt<sup>9)</sup>.

Nametkin und Iwanoff (l.c., S.1806) haben bei der Hydratation des Oxyds durch 6-stdg. Kochen mit Wasser im geschlossenen Rohre bei 110° nur das *cis*-Diol gewonnen, das auch hier sekundär aus dem *trans*-Diol entstanden ist. Merkwürdigerweise haben sie bei der Oxydation des Phenyl-1- $\beta$ -1,2-cyclohexens mit  $\text{KMnO}_4$  nur eine schwere, nicht krystallisierende Flüssigkeit bekommen.

M. Le Brazidec<sup>10)</sup> hat das *cis*-Diol schon vor einigen Jahren in Händen gehabt, als er Jodhydrin und Silbernitrat auf Phenyl-1- $\beta$ -1,2-cyclohexen einwirken ließ, hat es aber für das Enol des Phenyl-1-cyclohexanons-2 angesehen, weil nur eine Monoacetylverbindung dargestellt werden konnte. Wir haben dieses »Enol« gemäß der Vorschrift von Le Brazidec erhalten und mit dem *cis*-Diol vom Schmp. 95° identifiziert. Analyse und Acetonverbindung lassen übrigens keinen Zweifel, es gibt tatsächlich nur die eine Monoacetylverbindung vom Schmp. 118°.

#### *cis*- und *trans*-Cyclohexyl-1-cyclohexandiole-1,2.

Das *cis*-Diol wurde wiederum durch Oxydation des betreffenden Cyclohexens mit 4-proz.  $\text{KMnO}_4$  bei  $-40^\circ$  dargestellt; Schmp. 122—123°; es bildet leicht eine Acetonverbindung. Das *trans*-Isomere entstand bei der Hydratation des Cyclohexyl-1-cyclohexenoxyds-1,2; es schmolz bei 142° und gab keine Acetonverbindung. Ein Übergang des *cis*- in *trans*-Diol und umgekehrt wurde hier nicht wahrgenommen, wohl aber entstand eine kleine Menge *trans*-Diol bei der Oxydation des Cyclohexyl-cyclohexens mit Kaliumpermanganat.

Delft, September 1923.

### 413. J. Böeseken: Notiz über den Gleichgewichts- und den Bewegungszustand der Moleküle im Raum.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Delft, Holland.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1923.)

In der vorhergehenden Notiz habe ich auf meine Borsäure-Untersuchungen aufmerksam gemacht; diese berühren sich auch mit der Mitteilung der HHrn. W. Schrauth und K. Görig über hydrierte polycyclische Ring-systeme<sup>1)</sup>. Ich hatte gefunden, daß die Leitfähigkeit der Borsäure von mehrwertigen Alkoholen erhöht wurde, wenn die Hydroxylgruppen dieser Polyhydroxylverbindungen einen günstigen Stand im Raum einnahmen, wie z. B. in den *o*-Dioxy-benzol-Derivaten; es kann sich dann leicht ein 5-atomiger Ring bilden<sup>2)</sup>. Bei den gesättigten  $\alpha$ -Glykolen wurde kein positiver Einfluß gefunden und daraus der Schluß gezogen, daß hier

<sup>9)</sup> Die größere Stabilität des *cis*-Diols gegenüber dem *trans*-Diol ist hier der Phenylgruppe zuzuschreiben; ich gehe aber an dieser Stelle nicht weiter darauf ein; siehe R. 41, 201 [1922].

<sup>10)</sup> Bl. [4] 17, 97 [1915].

<sup>1)</sup> B. 56 1900 [1923].

<sup>2)</sup> Diese komplexen Borsäureverbindungen würden dann stärker sein als die Borsäure selbst.