

bis zur Trockne eingedampft; der Rückstand wurde gepulvert und mehrmals mit kochendem Benzol extrahiert. Aus der filtrierten und auf 5 ccm eingeeengten Benzol-Lösung schieden sich beim Erkalten 0.3 g Krystalle ab, welche aus heißem Benzol unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert wurden. Hierbei wurden 0.15 g reines α -Pyridon erhalten.

433. Julius v. Braun und Ernst Anton: Geruch und molekulare Asymmetrie, IV. Mitteilung: Die drei 1.3-Dimethylcyclohexanone-5 und die vier 1.3-Dimethyl-cyclohexanole-5.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

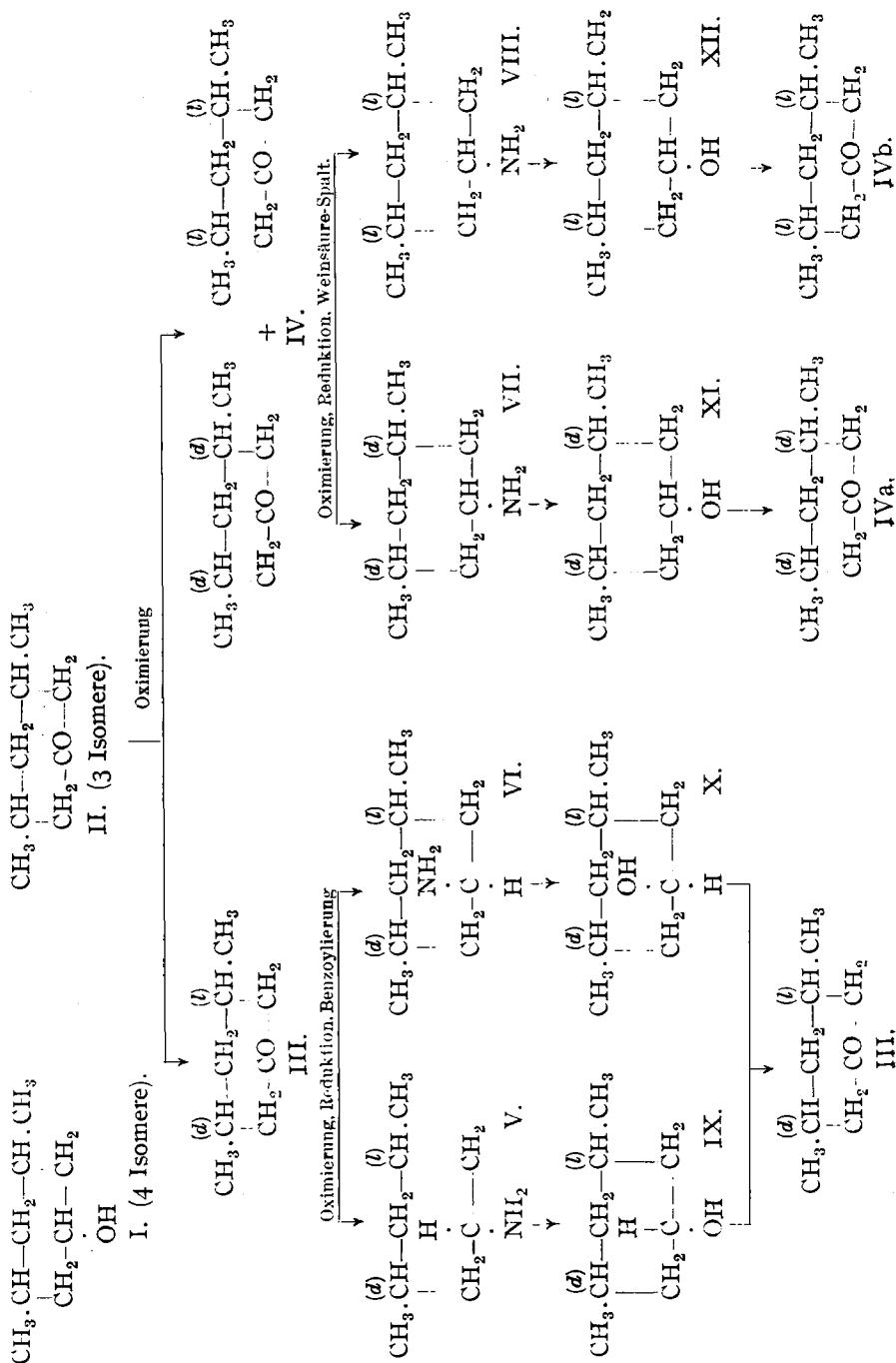
(Eingegangen am 12. Oktober 1927.)

Wie in der III. Mitteilung¹⁾ gezeigt worden ist, läßt sich das bei der Hydrierung des *symm.* Xylenols entstehende Gemisch von raumisomeren Dimethyl-cyclohexanolen (I) durch Oxydation in ein Gemisch von Dimethyl-cyclohexanonen (II) verwandeln, welches mit Hilfe der Oximierung eine Zerlegung in zwei Bestandteile zuließ: das innerlich kompensierte 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-5 (III) und das *rac.* 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-5 (IV), die sich von einander deutlich im Geruch unterscheiden. Daß IV, welches im Gegensatz zu III ein öliges Oxim liefert, die racemische Komponente von II darstellt, konnte dadurch bewiesen werden, daß das dem Oxim entsprechende Amin eine Spaltung in optisch aktive Bestandteile gestattete, was sich bei dem dem krystallisierten Oxim von III entsprechenden Amin nicht durchführen ließ.

Die sehr ausgesprochene Geruchsdifferenz von III und IV ließ erwarten, daß in dem hier vorliegenden, strukturell offenbar besonders geeigneten Material Unterschiede in der räumlichen Anordnung sich geruchlich vielleicht auch bei den einander noch näher als III und IV stehenden Isomeren äußern würden, und so entschlossen wir uns zu versuchen, die sämtlichen, theoretisch denkbaren Einzelindividuen, die in I und II enthalten sein konnten, zu fassen.

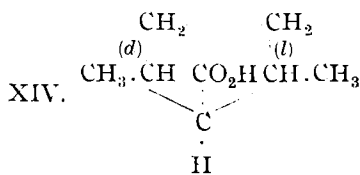
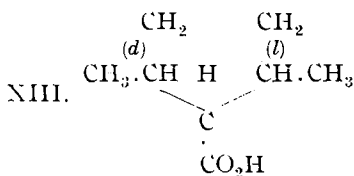
Die zum Teil langwierigen und ein recht sorgfältiges Arbeiten erfordernden Versuche führten uns zu vollem Erfolg. Wir fingen — da wir diesen Teil der Untersuchung für erfolgversprechender hielten — mit der Reindarstellung der optisch-aktiven Bestandteile von I und II an. Durch Weiterführung der früher schon begonnenen Spaltung des dem Oxim von IV entsprechenden Basen-Gemisches konnten wir (vergl. die tabellarische Zusammenstellung auf S. 2439) die linksdrehende Base VIII mit einem Drehwert erhalten, der sich nicht mehr steigern ließ und somit wohl den Endwert darstellt; bei dem rechtsdrehenden Isomeren VII kamen wir leider nicht ganz bis ans Ziel: die bei der fortschreitenden Reinigung sich einstellenden Verluste zwangen uns, das Umkrystallisieren in einem Punkt abzubrechen, wo die Rechtsdrehung noch dauernd eine kleine Zunahme zeigte und etwas unterhalb des Drehwertes von VIII sich befand. Die Folge davon war, daß auch XI und IVa eine kleinere Rechtsdrehung gegenüber dem linksdrehenden Alkohol XII und dem ebenfalls linksdrehenden Keton IVb zeigten. Trotz dieser geringen Beimengung von linksdrehenden Antipoden zu XI und IVa

¹⁾ B. 59, 1999 [1926].



ist doch, wie weiter unten geschildert wird, die Geruchsdifferenz zwischen XI und XII, IVa und IVb eine so bedeutende, daß sie sich mit Leichtigkeit hat feststellen lassen, so daß der geringere Drehwert von XI und IVa für den Zweck unserer Untersuchung ohne Einfluß war. Die Darstellung der optisch aktiven Dimethyl-cyclohexanole aus den optisch aktiven Basen geschah, um es hier kurz zu erwähnen, durch Einwirkung von Natriumnitrit in verdünnt-essigsaurer Lösung in der Kälte, die Umwandlung der Alkohole in die Ketone durch Chromsäure-Oxydation.

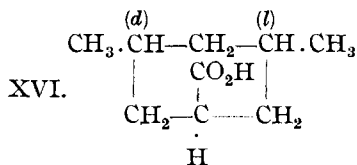
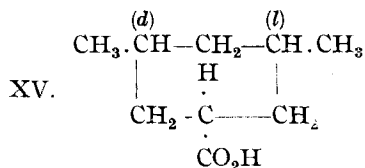
Schwieriger als die Trennung von VII und VIII erwies es sich die zwei inaktiven Basen V und VI voneinander zu trennen, die in dem dem Oxim von III entsprechenden Gemisch enthalten sein mußten und durch das Vorhandensein eines ähnlichen, sog. pseudo-asymmetrischen Kohlenstoffs charakterisiert sind, wie man es z. B. im Adonit und Xylit vor sich hat. Versuche, die beiden Amine durch ihre Salze, ihre Acetyl- oder Formylverbindungen zu trennen, führten zu keinem Erfolg. Erst durch wiederholtes Umkrystallisieren der Benzoylverbindungen konnten wir das Ziel erreichen. Von den deutlich voneinander verschiedenen Basen konnten wir dann zu den einheitlichen, krystallisierten, wiederum deutlich voneinander verschiedenen Dimethyl-cyclohexanolen IX und X kommen, die beide — zum Zeichen ihrer Zugehörigkeit zur *d*, *l*-Reihe — bei der Oxydation dasselbe Keton III lieferten. Nachdem wir durch diese Versuchsreihe mit den Eigenschaften der Alkohole IX und X und ihrer Derivate uns bekannt gemacht hatten, bot sich übrigens ein schnellerer Weg, der zu ihrer Gewinnung führte. Das bei der Xylenol-Hydrierung entstehende Alkohol-Gemisch I pflegt, wie schon v. Auwers²⁾ beobachtet hatte, in einem gewissen Betrag einen krystallisierten Teil abzuscheiden, der unscharf von etwa 20° bis 35° schmilzt: dieser Teil stellt nichts anderes als das Gemisch von IX und X dar und kann über die sauren Phthalsäure-ester hindurch in die Einzelbestandteile vom Schnmp. 16° und 41°, die ganz den aus den Basen V und VI erhaltenen entsprechen, zerlegt werden. Dem einzigen, bis jetzt in der cyclischen Reihe bekannten Isomerenpaar mit einem pseudo-asymmetrischen Kohlenstoffatom, den zwei 1,3-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäuren-2 (XIII und XIV) von Wislicenus³⁾ sind somit zwei weitere Paare



die Amine V und VI und die Alkohole IX und X — hinzugefügt, und es ist klar, daß man, ausgehend von diesen Stoffen, es nunmehr in der Hand haben wird, zahlreiche andere Isomere derselben interessanten Art darzustellen. Wir haben uns zunächst auf ein Beispiel beschränkt: ausgehend von dem soeben erwähnten krystallisierten Dimethyl-cyclohexanol-Gemisch haben wir über das ihm entsprechende Bromid-Gemisch das Gemisch der zwei Carbonsäuren (XV und XVI) gewonnen:

²⁾ A. 410, 278 [1915].

³⁾ B. 34, 2572 [1901].



es ließ eine verhältnismäßig einfache Trennung in die einheitlichen zwei Einzelindividuen zu, und man darf wohl auf Grund dieser Erfahrungen hoffen, daß sich eine Trennungsmöglichkeit auch für zahlreiche andere Verbindungen aus der 1.3-Dimethyl-cyclohexan-Reihe mit einem in Stellung 5 befindlichen pseudo-asymmetrischen C-Atom ergeben wird.

Der recht bedeutenden Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften der Alkohole IX und X entspricht nun — und damit kommen wir zum Hauptzweck unserer Untersuchung — ein deutlicher Unterschied im Geruch. Unterstützt von Hrn. Prof. Wienhaus in Miltitz bei Leipzig, dem wir auch an dieser Stelle herzlich danken möchten, stellten wir fest, daß der bei 17° schmelzende Alkohol ausgesprochen minzig (etwas an Abfälle des kristallisierten Menthols erinnernd), der bei 41° schmelzende Alkohol dagegen mehr ketonartig (ungefähr an lange aufbewahrtes Aceton erinnernd) riecht. Demgegenüber ist der Geruch der optisch aktiven Alkohole VII und VIII ein süßlicher und ähnelt einigen Amylestern; die beiden Alkohole zeigen auch untereinander unverkennbare Unterschiede, denn die Rechtsform VII riecht frischer und kräftiger, die Linksform VIII milder und schwerer.

Was für die Alkohole gilt, gilt auch für die Ketone: das inaktive Keton III erinnert entfernt an den Geruch des Camphers bzw. des Thujons und sticht erheblich gegen den Geruch des *rac.* Ketons IV ab, der ein mehr minziger ist. Von dessen zwei Komponenten zeigt die Linksform IVb eine entfernt an Isoplegon erinnernde Note, während der Geruch der Rechtsform IVa an gewisse Amylverbindungen (Ester) erinnert. Wenn man bedenkt, daß unsere isomeren Verbindungen derselben Ursubstanz (*symm.* Xylenol) entstammen, und daß zu ihrer Darstellung dieselben Reagenzien (Hydroxylamin, Benzoylchlorid, Natriumnitrit, Kaliumbichromat) Verwendung gefunden haben, so kann man in den geschilderten Versuchen wohl einen vollgültigen Beweis dafür erblicken, daß unsere Geruchsnerven tatsächlich imstande sind, auch auf die feinsten Unterschiede in der räumlichen Anordnung zu reagieren.

Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung des Dimethyl-cyclohexanol- und des Dimethyl-cyclohexanon-Gemisches, dessen Oximierung, die Trennung des kristallisierten und öligen Oxims, die Reduktion des ersteren zum Gemisch der Basen V und VI und des letzteren zum Gemisch der Basen VII und VIII geschah ganz in der früheren Weise, nur daß wir die Versuche diesmal mit Rücksicht auf die weiteren Trennungen mit recht bedeutenden Mengen Ausgangsmaterial (etwa 1.5 kg reinsten Xylenols) durchführten.

Links- und rechtsdrehendes 1.3-Dimethyl-cyclohexylamin-5 (VII und VIII).

Die ersten Spaltungsversuche des racemischen Basen-Gemisches sind bereits in der III. Mitteilung (l. c.) kurz erwähnt worden. Nachdem uns die Campher-sulfonsäure, Brom-campher-sulfonsäure, Mandelsäure ganz unbefriedigende Resultate geliefert hatten, griffen wir zur Weinsäure zurück,

obwohl uns schon die ersten Beobachtungen gezeigt hatten, daß voraussichtlich ein mühsames und viel Material beanspruchendes Trennungsverfahren notwendig sein würde, um auf diesem Wege zum Ziele zu gelangen. Unsere Voraussicht erwies sich auch als richtig.

Wenn man 1 Tl. Basen-Gemisch und 1.17 Tle. (1 Mol.) *d*-Weinsäure in 6 Tln. Wasser löst — wir haben dieses Mengenverhältnis als das noch relativ günstigste gefunden — und 2 Tage bei Raum-Temperatur stehen läßt, dann scheidet sich in einer dem dritten Teil der angewandten Base entsprechenden Menge ein gut krystallisiertes weinsaures Salz (A) ab, dessen basischer Teil in 50-proz. alkoholischer Lösung im 1-dm-Rohr eine Drehung von etwas über -0.2° zeigt. Wiederholt man mit dieser Base die gleiche Operation, so gelangt — und zwar mit 50% Ausbeute — ein Salz zur Abscheidung, das unter denselben Bedingungen eine Drehung von -0.36° zeigt. Die weiteren 2 Wiederholungen der Operation liefern Basen von -0.7° und schließlich von -0.81° , und dieser letztere Wert erweist sich als der endgültige: eine nochmalige Behandlung mit *d*-Weinsäure ändert ihn nicht merklich. Die Ausbeute bei der dritten Operation beträgt 60%, bei der vierten fast 70%, so daß man im ganzen aus je 100 g *racem.* Basen-Gemisch rund 6 g reine linksdrehende Base gewinnt. Man kann die Operationen beschleunigen, wenn man A einfach aus der $2\frac{1}{2}$ –3-fachen Menge Wasser durch 2 Tage langes Stehenlassen umkrystallisiert und dann das Umkrystallisieren noch 3-mal wiederholt: die Endausbeute bleibt dann die gleiche.

Zur Gewinnung der *d*-Base wurde aus der Mutterlauge von A der basische Teil in Freiheit gesetzt (seine Drehung betrug rund $+0.2^{\circ}$) und mehrmals hintereinander unter denselben Bedingungen der Behandlung mit *l*-Weinsäure unterworfen. Die Drehungen der in den abgeschiedenen Salzen enthaltenen basischen Bestandteile stiegen dabei sukzessive auf $+0.45^{\circ}$, $+0.56^{\circ}$, $+0.59^{\circ}$, $+0.60^{\circ}$. Infolge des langsamen Anstiegs der Drehwerte und des mit jeder Trennung verbundenen Materialverlustes haben wir uns mit diesem Endwert begnügt und eine für die weiteren Versuche genügende Menge *d*-Base durch 4-maliges Umkrystallisieren der ersten *l*-weinsauren Abscheidung bereitet. Die Reinheit der beiden aktiven Basen wurde selbstverständlich durch Analysen erhärtet.

Links- und rechtsdrehendes 1,3-Dimethyl-cyclohexanol-5 (XI und XII).

Zur Darstellung der Alkohole aus den Basen ließen wir diese letzteren in 10-proz. essigsaurer Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit in der Kälte stehen, wobei allmählich die Abscheidung eines schwach gelben, obenauf schwimmenden Öles eintrat. Nach 4 Tagen wurde ausgeäthert, gut mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und fraktioniert, wobei in beiden Fällen der Inhalt nach wenigen Tropfen eines Vorlaufs, der Kohlenwasserstoff-Geruch besaß, bei 89 – 90° (17 mm) als farblose Flüssigkeit übergang. Der Alkohol aus der linksdrehenden Base (XII) erwies sich auch als linksdrehend, der Alkohol aus der rechtsdrehenden zeigte dementsprechend eine Rechtsdrehung, und zwar fanden wir:

Alkohol XII: 0.0826 g Sbst.: 0.2257 g CO_2 , 0.0917 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 74.94, H 12.59. Gef. C 74.51, H 12.43.

$d_4^{20} = 0.9166$, α (1-dm-Rohr) = -7.10° , $[\alpha]_D^{17} = -7.74^{\circ}$.

Alkohol XI: 0.1035 g Sbst.: 0.2841 g CO_2 , 0.1184 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 74.94, H 12.59. Gef. C 74.86, H 12.80.

$d_4^{20} = 0.9146$, α (1-dm-Rohr) = $+4.16^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = +4.55^{\circ}$.

Links- und rechtsdrehendes 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-5 (IVa und IVb).

Die Oxydation der Alkohole geschah durch 10 Min. langes Erwärmen auf dem Wasserbade mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure (1 Tl. Alkohol,

1.33 Tle. $K_2Cr_2O_7$, 7 Tle. H_2O , 1.4 Tle. konz. H_2SO_4 , Übertreiben mit Wasserdampf, Trocknen über $CaCl_2$ und Destillieren im Vakuum. Beide Ketone zeigen denselben Sdp.₁₆ 67—68°; die Drehungsrichtung der Alkohole bleibt in ihnen erhalten.

Keton IVb: 0.1377 g Sbst.: 0.3835 g CO_2 , 0.1403 g H_2O .

$C_8H_{14}O$. Ber. C 76.13, H 11.18. Gef. C 76.01, H 11.40.

$d_4^{20} = 0.9074$, α (1-dm-Rohr) = -7.22° , $[\alpha]_D^{20} = -7.91^\circ$.

Keton IVa: 0.0920 g Sbst.: 0.2559 g CO_2 , 0.0942 g H_2O .

$C_8H_{14}O$. Ber. C 76.13, H 11.18. Gef. C 75.87, H 11.45.

$d_4^{20} = 0.9083$, α (1-dm-Rohr) = $+4.22^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +4.65^\circ$.

Beide Ketone vereinigen sich glatt und vollständig mit Semicarbazid; das Semicarbazon von IVb zeigte den Schmp. 189°, das Semicarbazon von IVa: 187—189°, während früher für das Semicarbazon des racemischen Ketons IV 193—194° gefunden worden war.

Die beiden inaktiven 1^c.3^c-Dimethyl-cyclohexylamine-5 (V und VI).

Die Chlorhydrate und Pikrate der beiden isomeren Basen eignen sich, wenn sie auch, wie weiter unten gezeigt wird, deutlich voneinander verschieden sind, nicht, um das Basen-Gemisch, wie man es durch Reduktion des kristallisierten Oxims von III gewinnt, in die Einzelbestandteile zu zerlegen; dasselbe gilt von den schwefelsauren Salzen, von der bereits in der III. Mitteilung beschriebenen bei 132° schmelzenden Acetylverbindung des Gemisches und endlich von der Formylverbindung, die in Wasser beträchtlich löslich ist und bei 125° (im zugeschmolzenen Röhrchen) schmilzt. Erst die Benzoylierung des Basen-Gemisches gestattete uns, die Trennung durchzuführen.

Benzoyliert man das Produkt der Reduktion des bei 73° schmelzenden Oxims des *d,l*-Ketons III nach Schotten-Baumann, so erhält man eine farblose, feste Masse, die nach gutem Auswaschen und Trocknen bei 140—145° schmilzt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhöht sich der Schmelzpunkt, wie früher angegeben, auf 154°. Verwendet man aber 96-proz. Alkohol, so erhält man in einer 40% d. Th. entsprechenden Menge eine Krystallisation (A), die bei 163° schmilzt und deren Schmelzpunkt sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr ändert. Die Mutterlauge von A läßt beim Einengen erst eine weitere kleine Menge vom Schmp. ca. 160° ausfallen, dann folgt eine bei ca. 130° schmelzende Krystallfraktion, und aus den letzten Laugen gewinnt man endlich einen bei 116—117° schmelzenden Teil (B). Auch dessen Schmelzpunkt ändert sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr.

Analyse von B: 0.1216 g Sbst.: 0.3468 g CO_2 , 0.1032 g H_2O .

$C_{18}H_{31}ON$. Ber. C 77.80, H 9.16. Gef. C 77.78, H 9.50.

Mit Rücksicht auf die Zwischenfraktionen ist es nicht leicht zu beurteilen, ob A und B (dessen Isolierung in größerer Quantität recht erhebliche Mengen Ausgangsmaterial erfordert und recht bedeutende Anforderungen an die Geduld des Experimentators stellt) in gleichem Mengenverhältnis im Ausgangsmaterial enthalten sind; wir haben bei mehreren Versuchen den Eindruck gewonnen, als überwiege A und werden unten bei den Alkoholen IX und X auf diesen Punkt noch zurückkommen.

Verseift man A und B mit konz. HCl bei 120° im Rohr, so erhält man die zugehörigen Basen A' und B'⁴⁾, die den gleichen Sdp. (167°) zeigen und beide inaktiv sind.

Base A': 0.1078 g Sbst.: 0.2975 g CO₂, 0.1302 g H₂O.

C₈H₁₇N. Ber. C 75.50, H 13.48. Gef. C 75.23, H 13.52.

Das in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 235—237°, das Pikrat bei 205°, die Acetylverbindung bei 137°, der in Alkohol schwer lösliche Phenylthioharnstoff bei 181°; beim Benzoylieren wird die Benzoylverbindung vom Schmp. 162—163° zurückgebildet.

Base B': 0.1775 g Sbst.: 0.4904 g CO₂, 0.2132 g H₂O.

C₈H₁₇N. Ber. C 75.50, H 13.48. Gef. C 75.35, H 13.45.

Der Schmelzpunkt des Chlorhydrats liegt bei 211—213°, der des Pikrats bei 194—195°, der Acetylverbindung bei 125° (Mischprobe mit A', entsprechend dem früheren Befund, bei 132°), des Phenylthioharnstoffs bei 165°; beim Benzoylieren wird die niedrig (um 120°) schmelzende Benzoylverbindung zurückgebildet.

Die beiden inaktiven 1^c.3^c-Dimethyl-cyclohexanole-5 (IX und X).

Setzt man die vorhin beschriebenen beiden inaktiven Basen A' und B' in derselben Weise, wie auf S. 2442 beschrieben, in essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit um, treibt die Reaktionsprodukte mit Wasserdampf über, beseitigt die ersten, nach Kohlenwasserstoff riechenden Tropfen des Destillats und kühlt die für sich aufgefangene Hauptmenge ab, so erstarrt der aus B' entstehende Alkohol B'' fast restlos. Er zeigt nach dem Abpressen auf Ton den Schmp. 40—41°. Der Alkohol A'' aus dem Amin A' bleibt auch bei dauernder Eiskühlung flüssig; wenn man ihn aber ausäthert und beim Destillieren im Vakuum die ersten (unterhalb 84° übergehenden) Tropfen wegläßt, so erstarrt die nunmehr bei 84—85° übergehende Fraktion fast vollständig bei Eiskühlung, um sich bei 15—16° wieder zu verflüssigen. Gemische von A'' und B''⁵⁾ zeigen je nach dem Mengenverhältnis Schmelzpunkte, die beim Überwiegen von A'' bei 26—36°, beim Überwiegen von B'' bei 18—34° liegen, demnach ganz den Schmp. der krystallinischen Abscheidungen entsprechen, die man beim Stehen des Dimethyl-cyclohexanol-Gemisches I aus Xylenol beobachtet. In der Tat ließ sich zeigen, daß diese Krystall-Abscheidung nur ein aus A'' und B'' bestehendes und zwar, wie bei dem höheren Schmelzpunkt von B'' zu erwarten war, an B'' reicheres Gemenge von zwei inaktiven Dimethyl-cyclohexanolen darstellt.

Ihre Trennung ließ sich mit Hilfe von Phthalsäure-anhydrid erreichen. Versucht man, die Umsetzung mit dem Säure-anhydrid durch Erhitzen auf etwa 140° zu erzielen, so ist der Erfolg infolge sehr reichlicher Bildung von Dimethyl-cyclohexen ein kaum nennenswerter. Löst man aber das Alkohol-Gemisch in Äther, setzt Natrium (1 Atom) in Drahtform und, nachdem das Alkoholat sich vollständig gebildet hat (nach etwa 3 Tagen), Phthalsäure-anhydrid zu, so findet unter Erwärmung deutliche Umsetzung statt. Man läßt unter Umschütteln noch einen Tag stehen, versetzt mit Wasser, trennt die ätherische Schicht ab und säuert die wäßrige an, wobei ein bald erstarrendes Öl ausfällt. Es wurde zur Befreiung von kleinen Mengen

⁴⁾ Von denen eine der Formel V, die andere der Formel VI entsprechen muß.

⁵⁾ Von denen eines der Formel IX, das andere der Formel X entsprechen muß.

Phthalsäure in Benzol aufgenommen, die Lösung filtriert und bei gewöhnl. Temperatur vollständig von Benzol befreit. Dabei hinterblieb ein öliges, beim Reiben schnell erstarrendes, bei 70–90° schmelzendes Produkt, das durch Behandlung mit verd. Alkohol zunächst einen festen, bei 105–106° schmelzenden, schwerer löslichen Teil (A''') zu isolieren gestattete. Die Mutterlauge lieferte beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser noch eine ganz kleine Menge davon, beim weiteren Verdünnen einen bei 95–100° schmelzenden Teil, der mit verd. Alkohol leicht auf den Schmp. 105–106° gebracht werden konnte, und schließlich auf Zusatz von viel Wasser ein auch bei tagelangem Verweilen in Eis nicht erstarrendes Öl (B''').

A''', das in etwa doppelt so großer Menge wie B''' gefaßt werden konnte, besaß die Zusammensetzung des sauren Dimethyl-cyclohexanol-phthalsäure-esters:

0.1043 g Sbst.: 0.2662 g CO₂, 0.0717 g H₂O.

C₁₈H₂₀O₄. Ber. C 69.52, H 7.30. Gef. C 69.57, H 7.67.

B''' ließ sich, da es nicht ohne Zersetzung destillierbar war, nicht zur Analyse bringen. Daß in ihm ein isomerer Phthalsäure-ester vorliegt, folgt aus dem Verhalten bei der Verseifung: kocht man ihn 30 Min. mit der 10-fachen Menge 10-proz. Kalilauge und treibt Wasserdampf durch, so geht in der nahezu berechneten Menge ein beim Abkühlen schnell erstarrendes Öl über, das bei 40–41° schmilzt und sich als das oben beschriebene Dimethyl-cyclohexanol B''⁶⁾ erweist; A''' liefert in analoger Weise die isomere Verbindung A'', die weniger leicht krystallisiert, wenn man sie aber ausäthert und im Vakuum unter Weglassung der ersten Tropfen überdestilliert, in Eiskühlung und in Berührung mit einer aus der Base A'⁷⁾ gewonnenen Probe des Dimethyl-cyclohexanols A'' restlos zu einer Krystallmasse erstarrt, die den für A'' gefundenen Schmp. 16–17° zeigt.

1^C.3^C-Dimethyl-cyclohexanol-5 vom Schmp. 41°: Der Alkohol, welcher inaktiv ist und dessen Reinheit durch die Analyse festgestellt wurde, zeigt eine große Krystallisationsfreudigkeit und ist, wie es scheint, in Petroläther etwas weniger leicht löslich als der isomere vom Schmp. 16–17°. Bemerkenswert ist, daß sein Schmp. beim Destillieren sinkt; es hat den Anschein, daß dabei ein Teil zum niedriger schmelzenden Alkohol isomerisiert wird, und wenn wir dasselbe für die ihm entsprechende Base B' annehmen, so würde dies erklären, daß in dem ursprünglich äquivalenten Gemisch von A' und B', A' wie auf S. 2443 geschildert, zu überwiegen scheint. Charakteristisch ist, daß dem so gut krystallisierenden Alkohol B''' ein öliges Phthalsäure-ester entspricht, während der schwieriger krystallisierende Alkohol A''' einen hochschmelzenden Ester liefert. Derselbe, wenn auch graduell schwächere Unterschied findet sich bei den Phenyl-urethanen: B''' vereinigt sich mit Phenylisocyanat bei mehrstündigem Erwärmen auf 50° glatt zu einem Phenyl-urethan, das aus Petroläther in langen Nadeln krystallisiert und bei 96° schmilzt:

0.1001 g Sbst.: 0.2662 g CO₂, 0.0773 g H₂O.

C₁₅H₂₁O₂N. Ber. C 72.80, H 8.56. Gef. C 72.63, H 8.65.

Das 1^C.3^C-Dimethyl-cyclohexanol-5 vom Schmp. 16–17° (A'''), das gleichfalls inaktiv ist und, wie mehrfach erwähnt, weniger leicht zum Kry-

⁶⁾ das der Base B' mit der niedriger schmelzenden Benzoylverbindung entspricht.

⁷⁾ mit der hochschmelzenden Benzoylverbindung.

stallisieren zu bringen ist, liefert unter den gleichen Bedingungen ein Phenylurethan, das sich nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther erst bei 111° verflüssigt.

0.1050 g Sbst.: 0.2792 g CO_2 , 0.0808 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 72.80, H 8.56. Gef. C 72.52, H 8.61.

1 C .3 C -Dimethyl-cyclohexanon-5 (III).

Im Gegensatz zu den beiden aktiven Dimethyl-cyclohexanolen, die bei der Oxydation zwei durch ihre optische Aktivität verschiedene Ketone liefern, ergeben sowohl der bei 41° als auch der bei 16 – 17° schmelzende Alkohol, wenn man sie in der vorhin beschriebenen Weise mit Bichromat und Schwefelsäure behandelt, ein und dasselbe inaktive Keton III. Es wurde als solches in beiden Fällen dadurch erkannt, daß es sich mit Hydroxylamin quantitativ in das krystallisierte, bei 73° schmelzende Oxim überführen ließ.

Die beiden inaktiven 1 C .3 C -Dimethyl-cyclohexyl-carbonsäuren-5 (XV und XVI).

Zur Darstellung des Säure-Gemenges gingen wir aus von dem bei 25 – 35° schmelzenden, aus I durch Auskrystallisieren gewonnenen Gemisch der beiden inaktiven Dimethyl-cyclohexanole IX und X. Um nach Möglichkeit die Isomerisierung der höher schmelzenden Form in die niedriger schmelzende zu verhindern (vergl. oben), arbeiteten wir nicht mit Bromwasserstoffsäure in der Wärme und unter Druck, sondern mit PBr_3 unter Eiskühlung. Das Alkohol-Gemisch wurde in trockenem Toluol bei 0° mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphortribromid portionsweise versetzt, zum Schluß ganz kurz auf dem Wasserbad erwärmt und wie gewöhnlich verarbeitet. Die unter 14 mm bei 81 – 82° siedende Fraktion (Ausbeute 50%), die sich als rein erwies, wurde in der üblichen Weise mit Magnesium und Kohlendioxyd umgesetzt und die wie gewöhnlich isolierte und in Äther aufgenommene Säure im Vakuum destilliert. Sie geht in einer Ausbeute von nicht ganz 25% unter 14 mm bei 140 – 150° (Hauptmenge bei 145°) als zähes Öl ($d_4^{20} = 0.9764$) über, das nach mehrtägigem Stehen zu einem halbfesten Krystallbrei erstarrt war. Als die Krystallisation nicht mehr zunahm, wurde scharf abgepreßt, der flüssige Teil nochmals überdestilliert und mehrere Wochen im Eisschrank stehen gelassen, wobei er aber nicht krystallisierte.

Feste Säure: Der Schmp. liegt bei 68° und steigt nicht durch Umkrystallisieren.

0.1079 g Sbst.: 0.2728 g CO_2 , 0.1024 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 69.17, H 10.33. Gef. C 68.95, H 10.60.

Das — über das Chlorid der Säure — mit konz. wäßrigem Ammoniak gewonnene Säure-amid schmilzt nach der Reinigung bei 160° und behält beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol seinen Schmp. bei.

4.312 mg Sbst.: 0.343 ccm N (21° , 745 mm). — $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$. Ber. N 9.02. Gef. N 9.33.

Flüssige Säure: Die Dichte ist etwas höher als die Dichte des Säure-Gemisches ($d_4^{20} = 0.9776$).

0.0982 g Sbst.: 0.2485 g CO_2 , 0.0922 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 69.17, H 10.33. Gef. C 69.01, H 10.51.

Das Amid (Ber. N 9.02. Gef. N 9.21) schmilzt tiefer (bei 148 – 149°) aber gleichfalls scharf; mit dem Amid der festen Säure vermischt, zeigt es den sehr gedehnten Schmp. 150 – 156° .