

474. A. Skita und W. Faust: Über die Bildungs-Geschwindigkeiten der stereomeren Methyl-cyclohexanole.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]

(Vorgetragen in d. Sitzung vom 19. Oktober 1931; eingegangen am 1. November 1931.)

Nach der alten Stereochemie von J. Wislicenus und A. v. Baeyer kann man die *cis*-Konfiguration nur durch die größere Reaktions-Geschwindigkeit der angenäherten Substituenten von der *trans*-Form unterscheiden, wie dies bei den klassischen Beispielen der Hexahydro-phthalsäuren¹⁾ geschehen ist. Eine sichere Zuordnung der stereomeren Modifikationen, deren Substituenten nicht miteinander reagieren können, wie dies bei der weitaus überwiegenden Anzahl der Di- und Polysubstitutionsprodukte der cyclischen Kohlenwasserstoffe der Fall ist, konnte jedoch die organische Chemie über 30 Jahre nicht treffen.

E. Knoevenagel²⁾ hat zuerst aus Methyl-cyclohexenonen je 2 isomere Methyl-cyclohexanole hergestellt. Er sagt darüber „Solange indes noch nicht klar erkannt ist, welche von den möglichen isomeren Formen in den verschiedenen Alkoholen tatsächlich vorliegen, bezeichne ich die direkt durch Reduktion der Cyclohexenone mit Natrium und Alkohol gewonnenen Cyclohexanole als *trans*-Cyclohexanole und die aus den *trans*-Cyclohexanolen durch Behandlung mit Eisessig, Jodwasserstoff und Zinkstaub gewonnenen Alkohole als *cis*-Cyclohexanole ...“. Knoevenagel wollte und konnte damals noch keine endgültige Entscheidung treffen, trotz anderer, schon bekannter Unterscheidungs-Möglichkeiten, z. B. durch Schmelzpunkt oder Viscosität. Eine andere Zuordnung der Stereomeren — der aus den Menthylaminen erhaltenen Menthole — traf in dieser Zeit O. Wallach³⁾ auf Grund der verschiedenen leichten Wasser-Abspaltbarkeit der stereomeren Menthole. Die endgültige Entscheidung über die Konfiguration von cyclischen Verbindungen zu treffen, deren Substituenten nicht miteinander reagieren, war erst seit etwa 12 Jahren möglich, als an einer großen Anzahl von flüssigen stereomeren cyclischen Kohlenwasserstoffen⁴⁾, Aninen und Alkoholen⁵⁾, Aldehyden und Carbonsäuren⁶⁾ gezeigt werden konnte, daß in der Regel die von Auwers⁷⁾ ausgesprochene Gesetzmäßigkeit gilt, nach der sich die *cis*-Konfiguration in Dichte und Brechungsindex durch größere und in der Molrefraktion durch kleinere Werte von der *trans*-Form unterscheidet. Die Regel steht daher mit der Schlußfolgerung⁸⁾ aus den in 4)–7) zitierten Arbeiten in Übereinstimmung: „Besteht die theoretische Möglichkeit, einen ungesättigten cyclischen Stoff durch Hydrierung in stereoisomere Polymethylene umzuwandeln, so entsteht, falls nicht besonders labile Konfigurationen gebildet werden, bei der Reduktion in saurer Lösung vorwiegend die *cis*- und bei der Reduktion in neutralen und alkalischen Medien vorwiegend die *trans*-Modifikation der Polymethylene“. Während bei der Hydrierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe und der Aniline selbst in stark saurer Lösung bei

1) A. v. Baeyer, A. **245**, 128 [1888]. 2) A. **207**, 126, 196 [1897].

3) A. **276**, 299 [1893], **300**, 279 [1898]; vergl. A. J. Read, Journ. chem. Soc. London **1926**, 2209, **1927**, 2168, **1930** 2761; W. Hückel, A. **477**, 159 [1930].

4) B. **55**, 144 [1922].

5) B. **53**, 1242, 1792 [1920]; A. **427**, 255 [1921]; B. **56**, 1014, 2234 [1923].

6) A. **431**, 1 [1923]. 7) A. **420**, 92 [1919], **419**, 92 [1919].

8) A. **431**, 15 [1923].

70° und 3 Atm. Wasserstoff-Überdruck noch soviel *trans*-Form gebildet wird, daß letztere neben der *cis*-Form leicht rein erhalten werden kann, verlief unter diesen Bedingungen die Hydrierung bei anderen Körperklassen, zu denen auch die Kresole und Methyl-cyclohexanone gehören, derart, daß oft nur die *cis*-Modifikationen in reiner Form abgetrennt werden konnten. Das Gleichgewicht der Stereoisomeren ist bei diesen Reaktionen schon soweit zugunsten der *cis*-Formen verschoben, daß die Abtrennung der *trans*-Form nicht oder nur schwer gelingt. Eine 100-proz. Bildung der *cis*-Form wurde bisher niemals beobachtet. Sollte durch eine Stelle¹⁰⁾ ein Mißverständnis obwalten (es muß dort sinngemäß Gewinnung statt Bildung heißen), so ist darauf hinzuweisen, daß schon aus der zitierten Schlußfolgerung auf S. 15 derselben Arbeit hervorgeht, daß es sich immer um ein vorwiegendes Auftreten der einen oder anderen Modifikation handelt. Selbstredend sind noch viele Arbeiten nötig, um bei den vielen Di- und besonders bei den Polysubstitutionsprodukten die Konfigurationen der einzelnen Stereoisomeren zu ermitteln und diese rein darzustellen, aber es ist einmal die Grundlage gegeben, auf die eine Erweiterung in schwierigen Fällen gestützt werden kann. W. Hückel¹¹⁾ hat diese Konfigurations-Bestimmung zur Identifizierung der stereoisomeren Dekaline benutzt und durch Spaltung der aus dem *trans*-Dekalol durch Oxydation erhaltenen *trans*-Cyclohexan-diessigsäure, sowie des *racem*. Hydrindanols in die optischen Antipoden einen weiteren chemischen Beweis gegeben. G. Vavon¹²⁾ hat die Zuordnung der über die Dinitro-benzoylverbindungen gereinigten Äthyl-cyclohexanole auf Grund der verschiedenen Verseifungs-Geschwindigkeiten der sauren Phthalsäure-ester vorgenommen. Nach dem Verfahren von H. Phillips¹⁴⁾ hat Kenyon¹³⁾ *trans*-2-Methyl-cyclohexanol-(1) in seinen *p*-Toluol-sulfonsäure-ester überführt und aus diesem bei der Verseifung *cis*-2-Methyl-cyclohexanol-(1) erhalten. Trotz „sorgfältig eingehaltener Bedingungen“ konnte Kenyon bei der Hydrierung des 2-Methyl-cyclohexanols-(1) in saurer Lösung „nach Skita“ nur stark *trans*-haltiges *cis*-Carbinol erhalten. Auch von Auwers¹⁵⁾ kommt in 2 Arbeiten zu dem Schluß, daß er darauf verzichten müsse, reines *cis*-2-Methyl-cyclohexanol-(1) darzustellen, da die Methode nach Skita keine reinen Präparate liefere und die Ausbeuten nach Kenyon unbefriedigend seien. Bei seinen Versuchen, „nach Skita“ hergestelltes *cis*-Carbinol in Derivate zu überführen, hat er *trans*-Derivate (Phthalsäure-ester, Phenyl-urethan) erhalten und glaubt nun, daß das *cis*-Carbinol bei der Herstellung von Derivaten teilweise eine Waldensche Umkehrung erleidet, die zum Teil durch die Anwesenheit der *trans*-Form influenziert sein könne, so daß die Reinigung des Carbinols über seine Derivate dadurch nicht möglich wäre. Dem Verfahren sei auch dadurch der sichere Boden entzogen, daß nur ein auf chemischer Grundlage ruhender Beweis¹⁶⁾ für die Richtigkeit der Schlußfolgerungen

⁹⁾ A. 427, 271 [1921]; B. 56, 1020 [1923]. ¹⁰⁾ A. Skita, A. 431, 3, 15 [1923].

¹¹⁾ W. Hückel, A. 441, 1 [1925], 451, 109, 141 [1926], 453, 163 [1927].

¹²⁾ G. Vavon u. A. Callier, Bull. Soc. chim. France [4] 41, 357 [1927]; C. 1927, I 3070; G. Vavon u. V. M. Mitchovich, Bull. Soc. chim. France [4] 45, 961 [1929].

¹³⁾ Gough, Hunter, Kenyon, Journ. chem. Soc. London 128, 2052 [1926].

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 123, 44 [1923], 125, 2563 [1925].

¹⁵⁾ K. v. Auwers, Sitzungsber. Ges. z. Fördg. d. Naturwiss. Marburg 62, 113 [1927]; C. 1927, II 1562; K. v. Auwers u. F. Dersch, Journ. prakt. Chem. [2] 124, 219 [1930].

¹⁶⁾ A. Skita, B. 40, 4167 [1907].

erbracht sei und von dem Auwersschen Satz schon mehrere Ausnahmen bekannt geworden sind.

Diese Mitteilungen waren nun unsererseits Veranlassung, die Arbeit über Herstellung und Konfigurations-Bestimmung der Methyl-cyclohexanole zu überprüfen, da die Auwersschen Angaben zu unseren früheren Resultaten im Gegensatz stehen, nach denen auf diese Weise eine einfache Darstellungsmethode der *cis*- und *trans*-Methyl-cyclohexanole gegeben war. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist nun folgendes: bei rascher Hydrierung des 2-Methyl-cyclohexanon-(1) (in stark saurer Lösung bei 70° und 3 Atm. Wasserstoff-Überdruck) entstand, wie angegeben, in überwiegender Menge *cis*-2-Methyl-cyclohexanol-(1). Dies ergibt sich einmal aus den physikalischen Daten des von noch vorhandenem Keton befreiten Roh-carbinols und andererseits aus der Reinigung des Roh-carbinols über die 3,5-Dinitroverbindung des *cis*-Carbinols vom Schmp. 98–99°¹⁷⁾. Diese liefert bei der Verseifung ein Carbinol, das mit 3,5-Dinitro-benzoylchlorid ausschließlich wieder die Verbindung vom Schmp. 98–99° bildet. Die isomere Modifikation konnte nicht festgestellt werden, und die Forderung, welche v. Auwers mit Recht als wichtiges Kriterium der Reinheit hervorhebt, war damit erfüllt. Dagegen lieferte das Roh-carbinol mit Dinitro-benzoylchlorid eine Verbindung vom unscharfen Schmp. 86–93°, die nach Abtrennung der *cis*-Verbindung ein Gemisch lieferte, das nach der Verseifung ein 2-Methyl-cyclohexanol-(1) ergab, dessen physikalische Daten auf einen merklichen Gehalt an *trans*-Carbinol hinwiesen. Eine Waldensche Umkehrung ist also bei der Reinigung des Carbinols über die Dinitro-benzoylverbindung nicht eingetreten.

Während der Schmelzpunkt des aus reinem *cis*-2-Methyl-cyclohexanol-(1) erhaltenen Phenyl-urethans (90–91°) sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderte und in den Mutterlagen kein *trans*-Phenyl-urethan nachzuweisen war, stieg der Schmelzpunkt des aus dem Roh-carbinol hergestellten Phenyl-urethan-Gemisches bei weiterem Umkrystallisieren beständig, so daß nacheinander die in der Literatur für das *cis*-Phenyl-urethan bisher angegebenen Schmelzpunkte (Gough, Hunter und Kenyon 78–80°, Auwers und Dersch 88°, Skita 95°) beobachtet werden konnten, bis schließlich bei weiterem Umkrystallisieren einer genügend großen Menge das Phenyl-urethan des *trans*-Carbinols vom Schmp. 105° erhalten wurde, und zwar zu etwa $\frac{1}{3}$ des Roh-phenylurethans. Die Hauptmenge ($\frac{2}{3}$) zeigte den unscharfen Schmp. 75°. Zieht man in Betracht, daß das Urethan des *cis*-Carbinols sich bedeutend langsamer und mit schlechteren Ausbeuten (leichte Wasser-Abspaltung) als das *trans*-Urethan bildet, so liegt kein Grund vor, eine Waldensche Umkehrung¹⁸⁾ anzunehmen. Nach diesen Erfahrungen verwerfen wir das Phenyl-urethan als Derivat zur Charakterisierung der stereomeren Methyl-cyclohexanole und setzen an seine Stelle die 3,5-Dinitro-benzoylverbindungen, welche auch den von uns zur Reinigung der Carbinole verwendeten sauren Phthalsäure-estern wegen ihres guten Krystallisationsvermögens vorzuziehen sind.

¹⁷⁾ vergl. Navon, Bull. Soc. chim. France [4] 45, 589 [1929].

¹⁸⁾ K. v. Auwers u. F. Dersch, Journ. prakt. Chem. [2] 124, 213, 214 [1930].

Auf dieselbe Weise wie das *cis*-Carbinol ließ sich auch das rohe *trans*-2-Methyl-cyclohexanol-(1) — ein technisches Produkt¹⁹⁾, hergestellt durch Nickel-Hydrierung des *o*-Kresols nach Sabatier und Senderens —, das außerdem durch Reduktion des 2-Methyl-cyclohexanons-(1) mit Natrium und feuchtem Äther erhalten wurde, leicht über seine 3,5-Dinitro-benzoylverbindung vom Schmp. 114–115⁰ in das reine *trans*-2-Methyl-cyclohexanol-(1) überführen. Das gereinigte Carbinol gab ebenfalls — sowohl mit 3,5-Dinitro-benzoylchlorid, wie auch mit Phenyl-isocyanat — scharf schmelzende Derivate, die ihren Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderten. Der Vergleich mit den im Jahre 1923 publizierten physikalischen Daten der beiden stereomeren Carbinole zeigt, daß sich die Werte des umstrittenen *cis*-Carbinols noch weniger als die des *trans*-Carbinols voneinander unterscheiden. Auf scharfe Trocknung der Carbinole wurde, wie im experimentellen Teil beschrieben, besonders geachtet, da diese Verbindungen Feuchtigkeit nur langsam abgeben.

	2-Methyl-cyclohexanol-(1)	d_4^{20}	n_D^{20}	n_a^{20}	$E\Sigma_D$	
1923	<i>cis</i>	0.934	1.4623	—	—0.20	} A. 481, 4 [1923]
	<i>trans</i>	0.929	1.4590	—	—0.19	
1931	<i>cis</i>	0.9337	1.4640	1.46157	—0.12	} über d. Dinitrobenzoylverbindung gereinigt
	<i>trans</i>	0.9238	1.4611	1.45879	+0.04	

Nachdem die physikalischen Konstanten für ein über ein Derivat gereinigtes *cis*- und *trans*-2-Methyl-cyclohexanol-(1) vorliegen, kann man nun unter Zugrundelegung der Tatsache, daß sich die spezif. Refraktion eines Gemisches additiv aus den spezif. Refraktionen der Komponenten zusammensetzt, durch die Bestimmung der spezif. Refraktion des Gemisches feststellen, in welchen Prozentmengen die beiden Stereomeren darin ungefähr enthalten sind. Hierbei hat man allerdings zu beachten, daß diese Berechnungsart als Differenzmethode nur auf einige Prozente genau ist. Aus der nachfolgenden Tabelle ist zu ersehen, daß die Hydrierungen, welche kürzere Zeit erfordern, auch die größeren Mengen *cis*-Carbinol liefern. Dies steht in Übereinstimmung mit einem Versuchs-Ergebnis von H. Häuber, der schon im Jahre 1920 gezeigt hatte, daß eine Verringerung der Hydrierungsgeschwindigkeit beim *o*-Kresol²⁰⁾, die er damals durch Herabsetzung der Temperatur erzielte, nicht nur eine Verlängerung der Reaktionszeit, sondern auch eine deutliche Verschiebung der prozentualen Menge des erhaltenen Carbinols zu Gunsten des *trans*-2-Methyl-cyclohexanols-(1) zur Folge hat. Wir haben diesen Versuch wiederholt und die Beobachtung Häubers bestätigt gefunden. Auch bei der Hydrierung des 2-Methyl-cyclohexanons-(1) bei Zimmer-Temperatur war in wesentlich längerer Reaktionszeit eine starke Verschiebung der erhaltenen Gewichtsmengen der beiden stereomeren Cyclohexanole zugunsten des *trans*-Carbinols festgestellt worden (vergl. Versuch 2 der Tabelle).

¹⁹⁾ Für die Überlassung des Präparates danken wir der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh. auch an dieser Stelle herzlich.

²⁰⁾ Dissertat., Freiburg i. B. 1920.

Nr.	2-Methyl- cyclohexa- non-(1) g	Essig- säure %	t °	Über- druck Atm.	kolloid. Pt g	Hydrier.- Dauer Min.	d_4^{20}	n_D^{20}	ungefähr. %-Gehalt an <i>cis</i> -2-Methyl- cyclohexa- nol-(1)
1	5 bzw. 15	50	70	3	1 bzw. 2.5	10 bzw. 15	0.9311	1.46077	75
2	15	50	18	3	2.5	45	0.9292	1.46052	50
3	5	50	70	0.03	1	420	0.9293	1.46032	55
4	15	—	18	3	2.5	120	0.9273	1.45976	35

Mit derselben Menge Platin kann man selten genau in derselben Zeit die Hydrierung vollenden. Die Wirksamkeit des kolloiden Platins ist einmal eine Funktion seiner Oberfläche, der Größe seiner Ultramikronen, und es ist trotz genauer Vorschriften oft unmöglich, immer eine bestimmte Platinmenge gleicher Oberfläche herzustellen. Auch ändert sich die Aktivität des Platins mit der Reinheit des Schutzkolloids, das selten frei von Antikatalysatoren ist. Ferner ist die Aktivität des Platins von seinem Alter und seiner Reinheit abhängig; ein kolloides Platin, das schon vor der Hydrierung durch Reduktion der Platinchlorwasserstoffsäure hergestellt war, benötigt zur Reduktion des 2-Methyl-cyclohexanons-(1) das Vielfache der Hydrierungszeit eines kolloiden Platins, welches in Gegenwart des 2-Methyl-cyclohexanols-(1) durch Reduktion der Platinchlorwasserstoffsäure gebildet wurde. Im ersteren Fall ist das Gleichgewicht der Carbinole stark zu Gunsten des *trans*-Carbinols verschoben. Man muß deshalb die Menge des Platins ändern, wenn es zweckmäßig ist, eine bestimmte Hydrierungszeit einzuhalten.

Selbstverständlich können die im Roh-carbinol vorhandenen Mengen *cis*-Carbinol nicht quantitativ isoliert werden. Die Veresterung mit Dinitrobenzoylchlorid ist keine vollständige; das Umkrystallisieren der Dinitrobenzoyl-Verbindung bis zur Schmelzpunkts-Konstanz ist verlustreich. Trotzdem auch die Verseifung zum reinen *cis*-Carbinol nicht quantitativ ist, liegt in diesem Verfahren die bisher beste Methode zur Darstellung größerer Mengen des reinen *cis*-2-Methyl-cyclohexanols-(1) vor.

Nachdem auf diese Weise das alte Resultat bestätigt worden ist, entsteht die Frage, wie von Auwers und Kenyon gearbeitet haben, daß sie nach dieser Methode reines *cis*-2-Methyl-cyclohexanol-(1) nicht erhalten konnten. Wie Versuch 3 zeigt, ändert sich die Hydrierungs-Geschwindigkeit und damit der Prozentgehalt der stereomeren Carbinole nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit dem Wasserstoff-Überdruck. v. Auwers und Kenyon, die in ihren Arbeiten keine besonderen Angaben über die von ihnen verwandten Drucke machen, haben nun auf Anfrage mitgeteilt, bloß bei dem Überdruck der Wassersäule eines Gasometers bzw. bei dem von „12 inches of water“ gearbeitet zu haben, und zwar in einer Zeitdauer von 2–6 Stdn. Damit war klar, daß diese beiden Forscher die beschriebenen Resultate, welche in einer Druck-Apparatur²¹⁾ leicht erhältlich sind, darum nicht reproduzieren konnten, weil sie die vorgeschriebenen Druck-Bedingungen nicht eingehalten haben. Damit ist der Streitfall mit den von Auwers für diese Fälle gezogenen Konsequenzen erledigt.

²¹⁾ A. Skita u. W. A. Meyer, B. 45, 3594 [1912]; A. Skita, B. 56, 2244 [1923].

Wie vor kurzem gefunden wurde²²⁾, kann die Hydrierungs-Geschwindigkeit außer durch Säuren, noch durch Basen erhöht werden. Um festzustellen, ob eine solche Beschleunigung auch im Fall der Bildung der Methyl-cyclohexanole hervorgerufen wird, wurde 2-Methyl-cyclohexanon-(I) in Gegenwart von Cyclohexylamin der katalytischen Hydrierung unterworfen, wobei die Wasserstoff-Aufnahme bedeutend rascher als im neutralen Medium (vergl. Versuch 4) erfolgte. Neben sekundären Basen wurde ein Carbinol-Gemisch mit einem größeren Prozentsatz (53%) als in neutraler Lösung (35%) nach Versuch 4 an *cis*-Carbinol erhalten.

Die Untersuchung der beiden stereomeren 3-Methyl-cyclohexanole-(I) zeigte, daß sich diese nach der Reinigung über die Dinitro-benzoylverbindungen nunmehr der Auwersschen Regel fügen. Wie der eine von uns mitgeteilt hat²³⁾, wurde seinerzeit für das *trans*-Carbinol, welches nicht über ein Derivat gereinigt war, ein größerer Brechungsindex als für das *cis*-Carbinol gefunden. Dieser Ausnahmefall ist nun beseitigt. Der Schmelzpunkt des leicht löslichen Phenyl-urethans des *cis*-Carbinols konnte auch in diesem Falle richtiggestellt werden.

Auch bei den beiden 4-Methyl-cyclohexanolen-(I) war die Reinigung über die Dinitro-benzoylverbindungen leicht durchzuführen, und auch hier konnte der Schmelzpunkt des leicht löslichen Phenyl-urethans des *cis*-Carbinols berichtigt werden.

Die physikalischen Konstanten der 6 reinen *cis*- und *trans*-Methyl-cyclohexanole bestätigen die schon im Jahre 1923 gemachte Beobachtung, daß die Differenzen bei den 2-Methyl-cyclohexanolen am größten sind.

Carbinol	d_4^{20}	Δ	n_D^{20}	Δ	$E\Sigma_D$	spez. Verbrennungswärme in cal/g	Δ cal/g
2- <i>cis</i> -	0.934	0.010	1.4640	0.0029	-0.12	9128 ± 4	53
2- <i>trans</i> -	0.924		1.4611		+0.04	9075 ± 7	
3- <i>cis</i> -	0.919	0.004	1.4572	0.0022	-0.01	9119 ± 7	45
3- <i>trans</i> -	0.915		1.4550		0.00	9074 ± 7	
4- <i>cis</i> -	0.914	0.001	1.4549	0.0015	+0.02	9081 ± 4	43
4- <i>trans</i> -	0.913		1.4534		-0.02	9038 ± 10	

Die Differenzen in Dichte, Brechungsindex und Molrefraktion sind besonders bei den 3- und 4-Methyl-cyclohexanolen-(I) sehr klein. Es war daher namentlich bei den 3- und 4-disubstituierten Cyclohexan-Derivaten daran gelegen, noch eine andere physikalische Konstante zu finden, welche auch in diesen Fällen eine deutlichere Differenz zwischen der *cis*- und *trans*-Konfiguration aufweist als die bisher bestimmten Konstanten. Da die Unterschiede der Dipolmomente zwischen den *cis*- und *trans*-Methyl-cyclohexanolen keine genügenden Differenzen erwarten ließen, haben wir die Bestimmung der spezif. Verbrennungswärmen ausgeführt und dabei Differenzen zwischen den stereomeren Carbinolen gefunden, die eine viel deutlichere Unterscheidungs-Möglichkeit ergeben, nämlich Differenzen von der Größenordnung wie bei den Verbrennungswärmen der Fumar- und Maleinsäure.

²²⁾ A. Skita u. F. Keil, B. **61**, 1452 [1928].

²³⁾ A. Skita, A. **481**, 4 [1923]; K. v. Auwers u. B. Ottens, B. **57**, 438 [1924].

In der Literatur findet sich bisher nur eine Angabe²⁴⁾ der spezif. Verbrennungswärme dieser Carbinole, nämlich die eines 3-Methyl-cyclohexanols-(1), und zwar mit 9097 cal/g. Dieser Wert liegt zwischen den von uns bestimmten Zahlen für reines *cis*- und *trans*-3-Methyl-cyclohexanol-(1).

Wie erwähnt, hat schon mein Mitarbeiter H. Häuber²⁵⁾ vor 11 Jahren gefunden, daß eine Verringerung der Hydrierungs-Geschwindigkeit eine Abnahme der Menge von *cis*- zugunsten der *trans*-Form verursacht. Häuber hat diese Reaktionsverzögerung durch Herabsetzen der Temperatur erzielt. Wir haben gesehen, daß derselbe Effekt durch Herabsetzen der Aktivität des Katalysators, des Wasserstoff-Druckes, der Säure- bzw. Basen-Konzentration und anderer Reaktions-Bedingungen erzielt werden kann. Somit hat H. Häuber, ähnlich wie später E. Ott²⁶⁾ bei der Halbhydrierung der Acetylene, gefunden, daß durch Vergrößerung der Hydrierungs-Geschwindigkeit die Bildung der Konfiguration mit der größeren Verbrennungswärme (*cis*-Form) begünstigt wird, welche bei größeren Unterschieden in der Verbrennungswärme der Stereoisomeren mit der energie-reicheren Form identisch ist.

Der eingangs erwähnten Schlußfolgerung kann daher folgender Satz an die Seite gestellt werden:

„Besteht die Möglichkeit, einen ungesättigten cyclischen Stoff durch Wasserstoff-Anlagerung in raumisomere Verbindungen umzuwandeln, so entsteht im allgemeinen von der energie-reicheren Modifikation umso mehr, je größer die Hydrierungs-Geschwindigkeit ist.“

Beschreibung der Versuche.

A. 2-Methyl-cyclohexanol-(1).

I. *cis*-2-Methyl-cyclohexanol-(1).

a) Mit großer Hydrierungs-Geschwindigkeit (in stark saurer Lösung bei 70° und 3 Atm. Überdruck).

1) 15 g 2-Methyl-cyclohexanon-(1) (Sdp. 164—165°; über Bisulfit-Verbindung und Semicarbazon gereinigt), 150 ccm Essig, 100 ccm 1-proz. Platinkolloid-Lösung, 15 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoff-Lösung und 25 ccm 10-proz. Gummi-arabicum-Lösung wurden bei 70° und 3 Atm. Überdruck hydriert, wobei der berechnete Wasserstoff (3.2 l) in 15 Min. absorbiert war. Die Hydrierung war damit beendet. Es wurde alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destilliert und das Roh-carbinol nach dem Aus-salzen ausgeäthert. Etwas Keton wurde mit Bisulfit und dann mit essig-saurem Semicarbazid entfernt; dann wurde mit verd. Sodalösung gewaschen und 3 Tage über geglühter Pottasche getrocknet. Bei der gemeinsamen Aufarbeitung von 2 Versuchen wurden so 22.6 g 2-Methyl-cyclohexanol-(1) vom Sdp.₇₅₂ 162—164° erhalten.

Mit 45.3 g 3.5-Dinitro-benzoylchlorid ergaben diese 22.6 g Carbinol in Pyridin-Lösung²⁷⁾ unter Eiskühlung einen gelben Krystallkuchen. Durch 8-maliges Umlösen der 3.5-Dinitro-benzoylverbindung (48 g) vom Schmp. 86—93° aus trockenem Benzol

²⁴⁾ W. Swientoslawski, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 1096 [1920].

²⁵⁾ H. Häuber, Dissertat., Freiburg i. B. 1920, S. 45, 48.

²⁶⁾ E. Ott, B. 60, 624 [1927]. ²⁷⁾ A. Schmelzer, Dissertat., Marburg 1920.

wurden zunächst 5 g reiner 3,5-Dinitro-benzoylverbindung vom konstanten Schmp. 98—99° erhalten.

0.1624 g Sbst.: 0.3253 g CO₂, 0.0800 g H₂O — 0.1525 g Sbst.: 12.3 ccm N (22°, 755 mm).

C₁₄H₁₆O₆N₂ (308). Ber. C 54.6, H 5.2, N 9.1. Gef. C 54.6, H 5.5, N 9.3.

Durch weiteres fraktioniertes Krystallisieren konnten noch 8.5 g Dinitro-benzoylverbindung vom Schmp. 97.5—99° erhalten werden, die mit der analysierten Probe keine Schmelzpunkts-Depression zeigten. Ein aus der Mutterlauge erhaltenes Gemisch vom Schmp. 70—98° lieferte bei der Verseifung ein Carbinol, das mit Phenyl-isocyanat neben tiefer schmelzenden Gemischen in reiner Form nur das Phenyl-urethan des *trans*-Carbinols vom Schmp. 105—106° ergab.

0.1303 g Sbst.: 0.3440 g CO₂, 0.0956 g H₂O. — 0.1294 g Sbst.: 6.7 ccm N (24°, 754 mm).

C₁₄H₁₈O₂N (233). Ber. C 72.1, H 8.2, N 6.0. Gef. C 72.0, H 8.2, N 5.9.

13.5 g Dinitro-benzoylverbindung, mit wäßriger Natronlauge verseift, lieferten 2.7 g *cis*-2-Methyl-cyclohexanol-(1) vom Sdp.₇₆₀ 165° (korr.). Die Ausbeute an Carbinol ließ sich beim Verseifen mit methylalkohol. Natronlauge erhöhen.

0.1250 g Sbst.: 0.3378 g CO₂, 0.1399 g H₂O.

C₇H₁₄O (114.11). Ber. C 73.6, H 12.3. Gef. C 73.6, H 12.5.

$d_4^{18} = 0.9356$; $n_D^{18.1} = 1.46242$; $n_D^{18.2} = 1.46484$.

Die spezif. Verbrennungswärme des *cis*-2-Methyl-cyclohexanols-(1) beträgt im Mittel 9127.9 ± 4 cal/g.

Mit Dinitro-benzoylchlorid ergab das *cis*-Carbinol schon bei 1-maligem Umkrystallisieren die reine 3,5-Dinitro-benzoylverbindung vom Schmp. 98—99°.

Das Phenyl-urethan, das erst nach mehreren Stunden entstand, krystallisierte (nach Abtrennung des Diphenyl-harnstoffs) aus wäßrigem Alkohol und änderte seinen Schmp. 90—91° bei weiterem Umlösen nicht mehr.

0.1221 g Sbst.: 0.3225 g CO₂, 0.0910 g H₂O. — 0.1657 g Sbst.: 9.4 ccm N (24°, 758 mm).

C₁₄H₁₈O₂N (233). Ber. C 72.1, H 8.2, N 6.0. Gef. C 72.0, H 8.3, N 6.5.

2) 5 g 2-Methyl-cyclohexanon-(1), 50 ccm Eisessig, 30 ccm 1-proz. Platinkolloid-Lösung, 30 ccm 10-proz. Gummi-arabicum-Lösung und 7 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoff-Lösung nahmen bei 70° und 3 Atm. Überdruck den erforderlichen Wasserstoff in 7—12 Min. auf. Das wie zuvor erhaltene Carbinol zeigte den Sdp.₇₅₅ 163—165°.

0.1409 g Sbst.: 0.3806 g CO₂, 0.1573 g H₂O.

C₇H₁₄O (114.11). Ber. C 73.6, H 12.3. Gef. C 73.7, H 12.5.

$d_4^{18.2} = 0.9329$; $n_D^{18.2} = 1.46162$; $n_D^{18.2} = 1.46414$.

Das Gemisch bestand also aus etwa 75% *cis*- und 25% *trans*-2-Methyl-cyclohexanol-(1). Dieses Roh-carbinol wurde durch Erhitzen mit Phthalsäure-anhydrid in Toluol in den sauren Phthalsäure-ester umgewandelt, der, aus Benzol und Ligroin krystallisiert, den konstanten Schmp. 102—103° zeigte.

0.1277 g Sbst.: 0.3227 g CO₂, 0.0820 g H₂O.

C₁₆H₁₈O₄ (262). Ber. C 68.7, H 6.9. Gef. C 68.9, H 7.2.

Mit wäßriger Natronlauge verseift, wurde das *cis*-2-Methyl-cyclohexanol-(1) vom Sdp.₇₆₀ 165° (korr.) erhalten: $d_4^{18.5} = 0.9351$; $n_D^{18.5} = 1.46222$; $n_D^{18.5} = 1.46464$. Die daraus hergestellte 3,5-Dinitro-benzoyl-

verbindung zeigte den Schmp. 97.5–99° und gab mit der im vorigen Versuch beschriebenen keine Schmelzpunkts-Depression.

Das aus den Mutterlaugen erhaltene saure Phthalat (Schmp. 78–90°) ergab nach der Verseifung ein Carbinol: $d_4^{18.2} = 0.9304$; $n_D^{18.2} = 1.46102$; $n_D^{18.2} = 1.46345$, das demnach ungefähr gleiche Teile *cis*- und *trans*-Carbinol enthielt.

b) Mit verringerter Hydrierungs-Geschwindigkeit.

1) Unter Herabsetzung des Wasserstoff-Druckes: 5 g 2-Methyl-cyclohexanon-(1), nach Versuch 1a 2) angesetzt, wobei aber an Stelle eines Wasserstoff-Überdrucks von 3 Atm. nur der einer 30 cm hohen Wassersäule verwendet wurde, nahmen erst in 7 Stdn. die erforderliche Wasserstoff-Menge (ber. 1.1 l) auf. Erhalten wurden 3.5 g 2-Methyl-cyclohexanol-(1) vom Sdp.₇₆₀ 162–164°, $d_4^{18.9} = 0.9304$; $n_D^{18.9} = 1.46082$; $n_D^{18.9} = 1.46325$, das etwa 55% *cis*-2-Methyl-cyclohexanol-(1) enthielt.

2) Unter Herabsetzung der Temperatur: 15 g 2-Methyl-cyclohexanon-(1), nach Versuch 1a 1) angesetzt, wurden bei Zimmer-Temperatur (18°) und 3 Atm. Wasserstoff-Überdruck hydriert. Die berechnete Wasserstoff-Menge (3.2 l) war nach 45 Min. aufgenommen. Die in üblicher Weise vorgenommene Aufarbeitung lieferte 10.5 g 2-Methyl-cyclohexanol-(1) vom Sdp.₇₅₄ 162–164°.

0.1703 g Sbst.: 0.4587 g CO₂, 0.1925 g H₂O.

C₇H₁₄O (114.11). Ber. C 73.6, H 12.3. Gef. C 73.5, H 12.6.

$d_4^{16.0} = 0.9330$; $n_D^{16.0} = 1.46232$; $n_D^{16.0} = 1.46464$.

Das Gemisch enthält etwa gleiche Teile *cis*- und *trans*-2-Methyl-cyclohexanol-(1).

Die aus dem Carbinol hergestellte 3,5-Dinitro-benzoylverbindung konnte in 3 Fraktionen zerlegt werden: 1) 3.5 g vom Schmp. 113–115°, identisch mit der 3,5-Dinitro-benzoylverbindung des *trans*-Carbinols. 2) 2.6 g vom Schmp. 97–99°, identisch mit der 3,5-Dinitro-benzoylverbindung des *cis*-Carbinols. 3) 14.3 g vom Schmelzintervall 70–106°.

Die Verseifung der ersten Fraktion lieferte 0.9 g *trans*-2-Methyl-cyclohexanol-(1) vom Sdp.₇₆₈ 166–166.5° (korr.).

$d_4^{17.5} = 0.9266$; $n_D^{17.5} = 1.46003$; $n_D^{17.5} = 1.46235$.

Die in gleicher Weise durchgeführte Verseifung der Fraktion 2) ergab 0.5 g *cis*-2-Methyl-cyclohexanol-(1) vom Sdp.₇₅₈ 164.5–165° (korr.).

$d_4^{17.8} = 0.9353$; $n_D^{17.8} = 1.46242$; $n_D^{17.8} = 1.46494$.

Fraktion 3) lieferte bei der Verseifung ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen *cis*- und *trans*-Carbinol.

$d_4^{17.9} = 0.9308$; $n_D^{17.9} = 1.46122$; $n_D^{17.9} = 1.46355$.

3) In fast neutraler Lösung: 15 g 2-Methyl-cyclohexanon-(1) wurden nach Versuch 1b 2) hydriert, wobei aber der Säure-Zusatz fehlte. Die berechnete Wasserstoff-Menge (3.2 l) war nach 2-stdg. Schütteln aufgenommen. Die Aufarbeitung ergab 11.2 g Carbinol vom Sdp.₇₆₀ 162–164°. $d_4^{20.0} = 0.0273$; $n_D^{20.0} = 1.45976$; $n_D^{20.0} = 1.46215$, das also 35% *cis*-2-Methyl-cyclohexanol-(1) enthielt.

4) In basischer Lösung. a) Carbinole: 11.2 g 2-Methyl-cyclohexanon-(1), 9.9 g Cyclohexylamin, 50 ccm 1-proz. Platinkolloid-Lösung, 6 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoff-Lösung und 25 ccm 10-proz. Gummi-

arabicum-Lösung wurden bei 3 Atm. Überdruck und Zimmer-Temperatur hydriert, nachdem das Katalysator-Gemisch vorher mit Wasserstoff geschüttelt worden war. Die erforderlichen 2.4 l Wasserstoff waren in 45 Min. aufgenommen. Das Reaktionsprodukt wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und das Carbinol mit Wasserdampf abdestilliert. Das Carbinol (aus 2 Versuchen 12.5 g) zeigte den Sdp.₇₆₂ 162—164°; $d_4^{17.2} = 0.9316$; $n_D^{17.2} = 1.46152$; $n_D^{17.2} = 1.46394$, enthielt also etwa 50% *cis*-2-Methyl-cyclohexanol-(1).

12.5 g des Carbinol-Gemisches lieferten 28 g 3,5-Dinitro-benzoylverbindung vom Schmp. 89—95°, aus denen 3 Fraktionen erhalten wurden: 1) 4.5 g vom Schmp. 113—115°, mit der 3,5-Dinitro-benzoylverbindung des *trans*-Carbinols identisch, 2) 3.5 g vom Schmp. 97—99°, mit der 3,5-Dinitro-benzoylverbindung des *cis*-Carbinols identisch, 3) 15 g vom Schmelzintervall 73—99°.

b) sekundäre Basen: Nach dem Abdestillieren des Carbinols wurde der Kolben-Inhalt alkalisch gemacht und ausgeäthert. Aus der getrockneten ätherischen Lösung wurden durch Destillation nach einem Vorlauf von etwas Cyclohexylamin 3.8 g Basen-Gemisch vom Sdp.₁₂ 123—125° erhalten. Durch fraktionierte Krystallisation der Hydrochloride aus Alkohol konnte zunächst etwas Di-cyclohexyl-amin-Chlorhydrat²⁸⁾ vom Schmp. 327° abgetrennt werden.

0.1326 g Sbst.: 0.3216 g CO₂, 0.1322 g H₂O.

C₁₂H₂₄NCl (217.5). Ber. C 66.2, H 11.0. Gef. C 66.2, H 11.2.

Sodann wurden 1.8 g eines Hydrochlorids vom Schmp. 258—259° erhalten, das sich als chlorwasserstoffsäures 2-Methyl-*N*-cyclohexyl-cyclohexylamin-(1) erwies.

0.1248 g Sbst.: 0.3098 g CO₂, 0.1240 g H₂O. — 0.1266 g Sbst.: 6.8 ccm N (20°, 754 mm).

C₁₃H₂₆NCl (231.5). Ber. C 67.4, H 11.2, N 6.1. Gef. C 67.7, H 11.1, N 6.2.

Pikrat: Schmp. 149° aus Alkohol.

0.1208 g Sbst.: 0.2388 g CO₂, 0.0743 g H₂O.

C₁₈H₃₀O₇N₄ (424). Ber. C 53.8, H 6.6. Gef. C 53.9, H 6.9.

Base: Sdp.₁₇ 128—129° (korr.).

$d_4^{19} = 0.9124$; $n_D^{18.0} = 1.48117$; $n_D^{18.0} = 1.48360$.

0.1665 g Sbst.: 0.4869 g CO₂, 0.1945 g H₂O.

C₁₃H₂₆N (195.20). Ber. C 79.9, H 12.8. Gef. C 79.8, H 13.1.

Zur Identifizierung wurde das 2-Methyl-*N*-cyclohexyl-cyclohexylamin-(1) noch nach Wallach²⁹⁾ durch Erhitzen von Cyclohexylamin (10 g), 2-Methyl-cyclohexanon-(1) (11 g) und wasser-freier Ameisensäure (16 g) auf 150° dargestellt und durch die Schmp. des Chlorhydrats und Pikrats, sowie durch den Sdp. der Base identifiziert.

Die 3. Fraktion, ein Chlorhydrat, unscharf gegen 245° schmelzend, ergab ein Pikrat, das aus Alkohol den konstanten Schmp. 157—158° zeigte.

0.1246 g Sbst.: 0.2454 g CO₂, 0.0764 g H₂O. — 0.1349 g Sbst.: 15.5 ccm N (20°, 747 mm).

C₁₈H₃₀O₇N₄ (424). Ber. C 53.8, H 6.6, N 13.2. Gef. C 53.7, H 6.9, N 13.2.

Die beiden isomeren Pikrate gaben eine Schmelzpunkts-Depression: 146—151°.

Base: Sdp.₁₈ 128—129° (korr.).

$d_4^{18.1} = 0.9095$; $n_D^{18.0} = 1.48011$; $n_D^{18.0} = 1.48263$.

0.1483 g Sbst.: 0.4346 g CO₂, 0.1711 g H₂O.

C₁₃H₂₆N (195.20). Ber. C 79.9, H 12.8. Gef. C 79.9, H 12.9.

²⁸⁾ vergl. auch A. Skita u. W. Berendt, B. 52, 1525 [1919].

²⁹⁾ O. Wallach, A. 343, 54 [1905].

5) Unter Herabsetzung der Aktivität des Katalysators: 15 g 2-Methyl-cyclohexanon-(I) wurden nach Versuch Ib 2) hydriert, jedoch wurde die Platinchlorwasserstoffsäure vor Zugabe des in 15 ccm Eisessig gelösten Ketons mit Wasserstoff zu kolloidem Platin reduziert. Die Reduktion ging sehr langsam vor sich, so daß erst nach 4 Stdn. 30 Min. die berechnete Wasserstoff-Menge von 3.2 l aufgenommen war. Erhalten wurden 10.7 g Carbinol vom Sdp.₇₄₈ 161—164°, $d_4^{18.5} = 0.9298$; $n_D^{18.5} = 1.46072$; $n_D^{18.5} = 1.46315$, das aus etwa gleichen Teilen *cis*- und *trans*-2-Methyl-cyclohexanol-(I) bestand.

II. *trans*-2-Methyl-cyclohexanol-(I).

Ia. 5.2 g über Pottasche getrocknetes techn. 2-Methyl-cyclohexanol-(I) (aus *o*-Kresol nach Sabatier erhalten) wurden mit der berechneten Menge 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und Pyridin unter Eiskühlung in die 3.5-Dinitro-benzoylverbindung übergeführt; erhalten wurden 12.5 g, woraus durch fraktionierte Krystallisation eine 3.5-Dinitro-benzoylverbindung vom konstanten Schmp. 114—115° (4 g) abgetrennt wurde, die mit der früher erhaltenen Dinitro-benzoylverbindung des *trans*-Carbinols keine Schmelzpunkts-Depression ergab. Mit der des *cis*-2-Methyl-cyclohexanols-(I) wurde jedoch ein Misch-Schmp. von 85—90° erhalten.

0.1443 g Sbst.: 0.2885 g CO₂, 0.0698 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₆N₂ (308). Ber. C 54.6, H 5.2. Gef. C 54.5, H 5.4.

Aus den Mutterlaugen krystallisierten noch 7 g einer Dinitro-benzoylverbindung vom Schmp. 97—106°.

Die 3.5-Dinitro-benzoylverbindung vom Schmp. 114—115° lieferte mit wäßriger methylalkohol. Natronlauge ein 2-Methyl-cyclohexanol-(I) vom Sdp.₇₈₀ 166.5° (korr.), das seinen Daten nach als *trans*-Carbinol angesprochen werden muß.

0.1472 g Sbst.: 0.3970 g CO₂, 0.1662 g H₂O.

C₇H₁₄O (114.11). Ber. C 73.6, H 12.3. Gef. C 73.6, H 12.6.

$d_4^{18.7} = 0.9241$; $n_D^{18.7} = 1.45893$; $n_D^{18.7} = 1.46125$. Die spezifische Verbrennungswärme des *trans*-2-Methyl-cyclohexanols-(I) wurde im Mittel zu 9074.5 ± 7 cal/g gefunden.

Eine Probe des *trans*-Carbinols lieferte die 3.5-Dinitro-benzoylverbindung vom Schmp. 114—115°, ohne daß in den Mutterlaugen ein Isomeres festgestellt werden konnte. Eine zweite Probe lieferte das *trans*-Phenyl-urethan vom Schmp. 105—106° (Mischprobe mit dem Phenyl-urethan des *cis*-Carbinols: 75—80°), wobei in den Mutterlaugen ebenfalls kein anderes Reaktionsprodukt beobachtet wurde. Mit den entsprechenden analysierten Derivaten des *trans*-Carbinols wurden keine Schmelzpunkts-Depressionen erhalten.

Ib) Techn. 2-Methyl-cyclohexanol-(I) wurde mit Phthalsäureanhydrid in Toluol-Lösung durch Erhitzen in den sauren Phthalsäure-ester umgewandelt, der in einer Ausbeute von 74% erhalten wurde. Durch fraktionierte Krystallisation wurde der Phthalsäure-ester des *trans*-2-Methyl-cyclohexanols-(I) vom Schmp. 123.5—125° erhalten.

0.1385 g Sbst.: 0.3471 g CO₂, 0.0852 g H₂O.

C₁₅H₁₈O₄ (262). Ber. C 68.7, H 6.9. Gef. C 68.4, H 6.9.

Die Verseifung dieses Esters lieferte zu 62.5% d. Th. *trans*-2-Methyl-cyclohexanol-(I) vom Sdp.₇₅₈ 166.5° (korr.). Die daraus hergestellte 3.5-Dinitro-benzoylverbindung hatte den konstanten Schmp. 114—115°.

2) Durch Reduktion mit feuchtem Äther: Zu 25 g Natrium in einer ätherischen Lösung (250 ccm) von 15 g 2-Methyl-cyclohexanon-(1) wurde vorsichtig tropfenweise Wasser so lange zugesetzt, bis das Natrium völlig gelöst war (7 Stdn.). Nach Abdestillieren des Äthers wurde das Carbinol wie gewöhnlich von etwas unverändertem Keton befreit und destilliert. Erhalten wurden 10 g 2-Methyl-cyclohexanol-(1) vom Sdp.₇₅₀ 163–164°. Durch fraktionierte Krystallisation der 3.5-Dinitro-benzoylverbindung (24 g) wurde die 3.5-Dinitro-benzoylverbindung des *trans*-2-Methyl-cyclohexanols-(1) vom Schmp. 114–115° erhalten (8 g).

0.1564 g Sbst.: 12.5 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{14}H_{18}O_6N_2$ (308). Ber. N 9.1. Gef. N 9.2.

Mit den früher dargestellten Dinitro-benzoylverbindungen des *trans*-Carbinols ergab diese Substanz keine Schmelzpunkts-Depression.

3. *o*-Kresol-Hydrierung bei Zimmer-Temperatur zu einem Gemisch beider Carbinole: Die von H. Häuber³⁰⁾ angegebene Hydrierung von *o*-Kresol bei Zimmer-Temperatur wurde unter analogen Bedingungen wiederholt (30 g *o*-Kresol in 50 ccm Eisessig gelöst, 50 ccm Platinkolloid (0.3 g Platin), 10 g Gummi arabicum in 80 ccm Wasser, 10 ccm Platinchlorwasserstoffsäure (0.7 g Platin), 10 ccm konz. Salzsäure). Die Hydrierung bei 3 Atm. Überdruck und 23° kam nach 8 Stdn. zum Stillstand (aufgenommen 25.0 l, ber. 20.0 l Wasserstoff). Die Aufarbeitung ergab 6 g benzin-artig riechenden Vorlauf (Sdp. 100–120°), der von H. Häuber als Methyl-cyclohexan erkannt worden ist. Außerdem wurden 12 g Carbinol erhalten (Sdp. 162–165°), dessen Daten auf einen Gehalt von 60% *cis*-Carbinol hindeuten: $d_4^{20} = 0.9294$; $n_D^{20} = 1.46031$; $n_D^{20} = 1.46273$.

Die Überführung von 4 g Carbinol-Gemisch in die 3.5-Dinitro-benzoylverbindung ergab nach häufigem Umkrystallisieren neben einem nicht trennbaren Gemisch 1 g 3.5-Dinitro-benzoylverbindung des *cis*-Carbinols (Schmp. 98–99°) und 1 g 3.5-Dinitro-benzoylverbindung des *trans*-Carbinols (Schmp. 114–115°), die mit den reinen Verbindungen identifiziert wurden.

B. 3-Methyl-cyclohexanol-(1).

I. *cis*-3-Methyl-cyclohexanol-(1).

15 g 3-Methyl-cyclohexanon-(1) (Sdp. 168°; über Bisulfit-Verbindung und Semicarbazon gereinigt) wurden unter den bei Versuch AI, a 1 beschriebenen Bedingungen hydriert. Bei der gemeinsamen Aufarbeitung zweier Versuche wurden 22 g 3-Methyl-cyclohexanol-(1) vom Sdp.₇₄₈ 169–170° erhalten. Das Carbinol wurde in üblicher Weise in die 3.5-Dinitro-benzoylverbindung übergeführt. Durch häufige Krystallisation ließen sich aus diesem Gemisch 9.5 g *cis*-3.5-Dinitro-benzoylverbindung vom konstanten Schmp. 91–92° abtrennen.

0.1152 g Sbst.: 0.2300 g CO₂, 0.0552 g H₂O. — 0.1372 g Sbst.: 10.9 ccm N (19°, 761 mm).

$C_{14}H_{18}O_6N_2$ (308). Ber. C 54.6, H 5.2, N 9.1. Gef. C 54.5, H 5.4, N 9.3.

Die Verseifung von 9 g *cis*-3.5-Dinitro-benzoylverbindung (Schmp. 91–92°) mit wäßrig-methylalkohol. Natronlauge ergab 2.2 g *cis*-Methyl-cyclohexanol-(1); Sdp.₇₆₀ 173–174° (korr.).

0.1638 g Sbst.: 0.4423 g CO₂, 0.1835 g H₂O.

$C_8H_{14}O$ (114.11). Ber. C 73.6, H 12.3. Gef. C 73.7, H 12.5.

³⁰⁾ H. Häuber, Dissertat., Freiburg i. Br. 1920, S. 45.

$d_4^{21.8} = 0.9173$; $n_D^{21.8} = 1.45403$; $n_D^{21.8} = 1.45637$. Die spezifische Verbrennungswärme des *cis*-3-Methyl-cyclohexanols-(I) zeigte den Mittelwert 9119.2 ± 7 cal/g.

Eine in die 3,5-Dinitro-benzoylverbindung zurückverwandelte Probe dieses Carbinols zeigte nach 1-maligem Umkrystallisieren den konstanten Schmp. $91-92^0$. Eine zweite Probe wurde in das Phenyl-urethan übergeführt; 0.3 g Carbinol lieferten nach wiederholtem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol 0.3 g Phenyl-urethan vom konstanten Schmp. $87-88^0$.

0.1211 g Sbst.: 0.3205 g CO₂, 0.0911 g H₂O. — 0.1713 g Sbst.: 8.8 ccm N (15^0 , 748 mm).
C₁₄H₁₉O₂N (233). Ber. C 72.1, H 8.2, N 6.0. Gef. C 72.2, H 8.4, N 6.0.

II. *trans*-3-Methyl-cyclohexanol-(I).

Das 3-Methyl-cyclohexanon-(I) wurde, entsprechend der bei dem Versuch A II, 2 gegebenen Vorschrift, mit Natrium und feuchtem Äther reduziert. Aus 15 g Keton wurden 10.9 g 3-Methyl-cyclohexanol-(I) vom Sdp.₇₄₀ $169-170^0$ gewonnen. Die Verwandlung des erhaltenen Carbinols in die 3,5-Dinitro-benzoylverbindung lieferte 25 g vom Schmp. $87-95^0$, aus denen sich durch fraktionierte Krystallisation 9.8 g *trans*-3,5-Dinitro-benzoylverbindung vom konstanten Schmp. $97-98^0$ abtrennen ließen. (Mischprobe mit der 3,5-Dinitro-benzoylverbindung des *cis*-Carbinols: 80 bis 85^0 .)

0.1118 g Sbst.: 0.2241 g CO₂, 0.0537 g H₂O. — 0.1305 g Sbst.: 10.5 ccm N (22^0 , 758 mm).

C₁₄H₁₈O₂N₂ (308). Ber. C 54.6, H 5.2, N 9.1. Gef. C 54.7, H 5.4, N 9.3.

Die Verseifung von 9 g *trans*-3,5-Dinitro-benzoylverbindung (Schmp. $97-98^0$) mit wäßriger methylalkohol. Natronlauge ergab 2.4 g *trans*-3-Methyl-cyclohexanol-(I) vom Sdp.₇₈₂ $174-175^0$ (korr.).

0.1917 g Sbst.: 0.5182 g CO₂, 0.2153 g H₂O.

C₇H₁₄O (114.11). Ber. C 73.6, H 12.3. Gef. C 73.7, H 12.6.

$d_4^{30.0} = 0.9145$; $n_D^{30.0} = 1.45284$; $n_D^{30.0} = 1.45497$. Die spezif. Verbrennungswärme des *trans*-3-Methyl-cyclohexanols-(I) beträgt im Mittel 9073.7 ± 7 cal/g.

Eine Probe des *trans*-3-Methyl-cyclohexanols-(I) lieferte eine 3,5-Dinitro-benzoylverbindung, die bereits nach 1-maligem Umkrystallisieren den konstanten Schmp. $97-98^0$ zeigte. Eine 2. Probe (0.3 g) wurde in das Phenyl-urethan überführt; dieses ergab nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol schließlich 0.4 g Phenyl-urethan vom konstanten Schmp. $93-94^0$, die mit dem Phenyl-urethan des *cis*-3-Methyl-cyclohexanols-(I) einen Misch-Schmp. $75-85^0$ zeigten.

0.1273 g Sbst.: 0.3363 g CO₂, 0.0934 g H₂O. — 0.1817 g Sbst.: 9.8 ccm N (20^0 , 750 mm).

C₁₄H₁₈O₂N (233). Ber. C 72.1, H 8.2, N 6.0. Gef. C 72.1, H 8.2, N 6.2.

C. *cis*-4-Methyl-cyclohexanol-(I).

I. *cis*-4-Methyl-cyclohexanol-(I).

15 g 4-Methyl-cyclohexanon-(I) (Sdp.₇₅₂ $168-169^0$; über Bisulfit-Verbindung und Semicarbazon gereinigt) wurden unter den bei Versuch A I, a I angegebenen Bedingungen der katalytischen Hydrierung unterworfen; die berechnete Wasserstoff-Menge (3.2 l) war in 30 Min. aufgenommen. Die gemeinsame Aufarbeitung von 2 Versuchen lieferte 21 g 4-Methyl-cyclohexanol-(I) vom Sdp.₇₈₁ $168-170^0$. Die Überführung dieses Carbinols in die 3,5-Dinitro-benzoylverbindung lieferte 49 g vom Schmp. $114-120^0$, aus denen sich durch fraktionierte Krystallisation 10 g 3,5-Dinitro-benzoyl-

verbindung des *cis*-4-Methyl-cyclohexanols-(I) vom konstanten Schmp. 134° abtrennen ließen.

0.1285 g Sbst.: 0.2562 g CO₂, 0.0619 g H₂O. — 0.1304 g Sbst.: 10.3 ccm N (21°, 755 mm).

C₁₄H₁₆O₂N₂ (308). Ber. C 54.6, H 5.2, N 9.1. Gef. C 54.4, H 5.4, N 9.1.

Aus 9 g 3.5-Dinitro-benzoylverbindung (Schmp. 134°) wurden durch Verseifen mit wäßriger methylalkohol. Natronlauge 2.3 g *cis*-4-Methyl-cyclohexanol-(I) erhalten; Sdp.₇₅₀ 173—174° (korr.).

0.1400 g Sbst.: 0.3781 g CO₂, 0.1541 g H₂O.

C₇H₁₄O (114.11). Ber. C 73.6, H 12.3. Gef. C 73.7, H 12.3.

$d_4^{21.5} = 0.9129$; $n_D^{21.5} = 1.45203$; $n_D^{21.5} = 1.45427$. Die spezif. Verbrennungswärme des *cis*-4-Methyl-cyclohexanols-(I) beträgt 9080.5 ± 4 cal/g (Mittelwert).

Eine Probe dieses Carbinols gab, in die 3.5-Dinitro-benzoylverbindung zurückverwandelt, nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Benzol den konstanten Schmp. 133—134°. Das Phenyl-urethan zeigte nach mehrmaligem Umlösen aus wäßrigem Alkohol den konstanten Schmp. 118—119°; aus 0.3 g Carbinol wurden etwa 0.3 g Phenyl-urethan erhalten.

0.1215 g Sbst.: 0.3210 g CO₂, 0.0896 g H₂O. — 0.1848 g Sbst.: 9.9 ccm N (22°, 760 mm).

C₁₄H₁₈O₂N (233). Ber. C 72.1, H 8.2, N 6.0. Gef. C 72.1, H 8.3, N 6.2.

II. *trans*-4-Methyl-cyclohexanol-(I).

Das 4-Methyl-cyclohexanon-(I) wurde in üblicher Weise mit Natrium und feuchtem Äther reduziert, wobei 15 g Keton 11.4 g 4-Methyl-cyclohexanol-(I) vom Sdp.₇₆₀ 169—171° gaben. 11 g Carbinol lieferten 26 g 3.5-Dinitro-benzoylverbindung (Schmp. 118—126°), aus denen sich durch fraktionierte Krystallisation 10.4 g 3.5-Dinitro-benzoylverbindung des *trans*-4-Methyl-cyclohexanols-(I) vom konstanten Schmp. 139—140° abtrennen ließen (Mischprobe mit der 3.5-Dinitro-benzoylverbindung des *cis*-Carbinols: 125—130°).

0.1417 g Sbst.: 0.2843 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.1596 g Sbst.: 12.9 ccm N (23°, 757 mm).

C₁₄H₁₆O₂N₂ (308). Ber. C 54.6, H 5.2, N 9.1. Gef. C 54.7, H 5.5, N 9.3.

Aus 9 g 3.5-Dinitro-benzoylverbindung (Schmp. 139—140°) wurden durch Verseifung mit wäßrig-methylalkohol. Natronlauge 2.4 g *trans*-4-Methyl-cyclohexanol-(I) vom Sdp.₇₄₅ 173—174.5° (korr.) erhalten.

0.1301 g Sbst.: 0.3506 g CO₂, 0.1431 g H₂O.

C₇H₁₄O (114.11). Ber. C 73.6, H 12.3. Gef. C 73.5, H 12.3.

$d_4^{20.7} = 0.9118$; $n_D^{20.7} = 1.45093$; $n_D^{20.7} = 1.45307$. Die spezif. Verbrennungswärme des *trans*-4-Methyl-cyclohexanols-(I) beträgt 9038.2 ± 10 cal/g (Mittelwert).

Eine Probe dieses Carbinols ergab, in die 3.5-Dinitro-benzoylverbindung zurückverwandelt, nach 1-maligem Umkrystallisieren den konstanten Schmp. 139—140°. Das Phenyl-urethan schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 124—125°; 0.3 g Carbinol ergaben 0.4 g reines Phenyl-urethan (Mischprobe mit dem Phenyl-urethan des *cis*-Carbinols: 112—115°).

0.1508 g Sbst.: 0.3980 g CO₂, 0.1104 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₂N (233). Ber. C 72.1, H 8.2. Gef. C 72.0, H 8.2.

Die Bestimmung der Verbrennungswärmen wurde in einer von Roth²¹⁾ angegebenen Bombe aus Krupp'schem V₂A-Stahl von F. Hegershoff G. m. b. H., Leipzig

²¹⁾ W. A. Roth, Ztschr. angew. Chem. 34, 86, 357 [1921].

durchgeführt; der Wasser-Wert ergab sich aus einer Reihe von Eichungen zu 2834.4 ± 0.4 g pro Grad des verwendeten Thermometers; geeicht wurde mit Benzoesäure (Kahlbaum), deren Eichwert zu 6324 cal/g, in Luft gewogen, angegeben war. Die Methyl-cyclohexanole wurden in Gelatine-Kapseln verbrannt; diese Kapseln, deren Verbrennungswärme aus einer Reihe von Bestimmungen zu 4425.3 ± 3 cal/g gefunden wurde, änderten ihre Verbrennungswärme bei Aufbewahrung in einer dicht schließenden Glasstöpsel-Flasche nicht merklich. Da nach dieser „geschützten Methode“ verbrannt werden mußte, waren bei den einzelnen Messungen Korrekturen von durchschnittlich 600—650 cal. (ungefähr 12 % der beobachteten Gesamtwärmetönung) anzubringen. Die Versuchs-Temperatur betrug ungefähr 18°. Die in nachstehender Tabelle angegebenen Werte beziehen sich auf konstantes Volumen.

Werte bei der Bestimmung der spezif. Verbrennungswärmen. Eichwert 2834.4 ± 0.4 .

Substanz	g	korr. Temp.-Erhöhg. °	korr. cal.	Verbrenn.-Wärme cal/g konst. Vol.	Mittelwert cal/g
<i>cis</i> -2-Methyl-cyclohexanol-(1)	0.5975	2.1926	5450.0	9121.4	9127.9 ± 4
	0.6055	2.1815	5527.5	9129.0	
	0.6881	2.4344	6284.5	9133.4	
<i>trans</i> -2-Methyl-cyclohexanol-(1)	0.5448	1.9677	4942.8	9072.6	9074.5 ± 7
	0.5853	2.0824	5305.1	9064.0	
	0.5890	2.1243	5352.2	9087.0	
<i>cis</i> -3-Methyl-cyclohexanol-(1)	0.4971	1.8144	4531.1	9115.0	9119.2 ± 7
	0.4040	1.5522	3689.8	9133.0	
	0.4062	1.5354	3700.3	9109.6	
<i>trans</i> -3-Methyl-cyclohexanol-(1)	0.4303	1.6117	3905.1	9075.2	9073.7 ± 7
	0.4316	1.5895	3911.3	9062.4	
	0.5891	2.1225	5351.1	9083.4	
<i>cis</i> -4-Methyl-cyclohexanol-(1)	0.4044	1.5183	3672.1	9080.2	9080.5 ± 4
	0.4085	1.5260	3712.3	9087.6	
	0.4054	1.5389	3678.4	9073.6	
<i>trans</i> -4-Methyl-cyclohexanol-(1)	0.4010	1.5087	3629.2	9050.4	9038.2 ± 10
	0.4064	1.5174	3676.0	9045.4	
	0.4047	1.5076	3650.0	9019.0	

475. Walter Hückel und Kurt Hagenguth: *cis*- und *trans*-*o*-Methyl-cyclohexanol.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 1. November 1931.)

Über die Eigenschaften der nach verschiedenen Methoden hergestellten isomeren *o*-Methyl-cyclohexanole, sowie über die Eigenschaften der sich von ihnen ableitenden Derivate ist aus den bisher vorliegenden Literatur-Angaben keine Klarheit zu gewinnen, da die verschiedenen Angaben darüber, zumal was das *cis*-*o*-Methyl-cyclohexanol betrifft, gar nicht übereinstimmen (vergl. die voranstehende Arbeit von A. Skita). Im Rahmen von Untersuchungen über Änderung des Molekülbaues bei chemischen Reaktionen, sowie über Waldensche Umkehrung war es für uns sehr wichtig zu wissen, ob diese Unterschiede nur auf einen verschiedenen Reinheitsgrad der bisher