

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.	Mittel- wert 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

untersuchten Präparate zurückgeführt werden müssen, oder ob sie durch völlige oder teilweise innermolekulare Umlagerung bei gewissen Reaktionen zu erklären sind. Es ist nämlich bisher verabsäumt worden, das *cis-o*-Methyl-cyclohexanol zum Keton zu oxydieren und so seine Konstitution sicher festzulegen. Die vorliegende Untersuchung hat nun ergeben, daß bei den zur Darstellung des *cis-o*-Methyl-cyclohexanols benutzten Methoden — katalytische Hydrierung des *o*-Kresols, Umesterung des *p*-Toluol-sulfonsäureesters des *trans-o*-Methyl-cyclohexanols, die größtenteils unter Waldenscher Umkehrung verläuft — keine Struktur-Änderungen im Kohlenstoffgerüst eintreten. Im Einvernehmen mit Hrn. Prof. Skita teilen wir unsere Ergebnisse gleichzeitig mit den seinigen über den gleichen Gegenstand mit. Die unabhängig voneinander gewonnenen Resultate stehen untereinander in völliger Übereinstimmung; die physikalischen Konstanten der Verbindungen decken sich im übrigen mit den von v. Auwers mitgeteilten, während sie von denen von Gough, Hunter und Kenyon angegebenen z. T. abweichen.

Beschreibung der Versuche.

1. *trans-o*-Methyl-cyclohexanol und seine Derivate.

Darstellung: Technisches *o*-Methyl-cyclohexanol der Deutschen Hydrierwerke (114 g) und Phthalsäure-anhydrid (163 g) wurden 4 Stdn. auf 130—140° erhitzt. Der aus Eisessig umkrystallisierte saure Phthalsäure-ester schmilzt bei 124—125°.

Auf eine Aufarbeitung der Mutterlaugen zur Gewinnung des *cis*-Phthalats wurde verzichtet, da nach den Angaben von v. Auwers hierbei sehr große Schwierigkeiten zu erwarten sind. Diese sind möglicherweise darin begründet, daß das technische *o*-Methyl-cyclohexanol, selbst wenn es aus reinem *o*-Kresol durch Hydrierung gewonnen worden ist, geringe Mengen Cyclohexanol enthält, was von Kon und Thorpe¹⁾ für nach Sabatier gewonnene Präparate festgestellt worden ist.

Die Hydrolyse des oftmals umkrystallisierten Phthalats liefert das reine *trans-o*-Methyl-cyclohexanol (Konstanten s. unten). Es hat einen erfrischenden, ein wenig minzigen, aber nicht sehr charakteristischen Geruch.

p-Nitro-benzoat mit *p*-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin. Aus Benzin vom Sdp. 80—90°: Schmp. 65°. — Neutraler Oxalsäure-ester: 6 g Alkohol, 5,2 g wasserfreie Oxalsäure, 4 Stdn. auf 120—125° erhitzt. Blättchen aus Petroläther, Schmp. 61°.

4.275 mg Sbst.: 10.55 mg CO₂, 3.45 mg H₂O.

C₁₀H₂₀O₄. Ber. C 68.03, H 9.29. Gef. C 67.30, H 9.03.

Oxydation zum Keton: 2 g Carbinol in 4 ccm Eisessig, 1 g CrO₃, in wenig Wasser gelöst. Mit Wasserdampf übergetriebenes Keton oximiert: Schmp. des Oxims 43—44°.

2. *cis-o*-Methyl-cyclohexanol und seine Derivate.

a) Durch Hydrieren von *o*-Kresol mit kolloidem Platin nach Skita: Mercksches „*o*-Kresol reinst“ wurde mehrmals aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert und durch Vakuum-Destillation gereinigt. 50 g davon wurden in 60 ccm Wasser suspendiert und mit 0.5 g Platinkolloid (Gummi arabicum als Schutzkolloid) in 75 ccm Wasser, 1.5 g Platin als H₂PtCl₆, 10 ccm konz. HCl der Hydrierung unter 3 Atm. Überdruck unter-

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 115, 690 [1919]; vergl. auch Squintani, Atti R. Accad. Scienze Torino 48, 675 [1912/1913].

worfen. Aufnahme 41.5 l in 3 Stdn. bei 20°. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert: 30% Methyl-cyclohexan, 70% Methyl-cyclohexanol; in letzterem konnte mit Semicarbazid-Hydrochlorid etwas Methyl-cyclohexanon nachgewiesen werden.

Das *p*-Nitro-benzoat des Reaktionsproduktes, dargestellt mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin, wird aus Petroläther vom Sdp. 30–40° umkrystallisiert. Die ersten ausfallenden Fraktionen sind nahezu reiner *cis*-Ester, der durch häufiges Umkrystallisieren aus Petroläther oder auch aus Alkohol unter Abkühlung bis auf –20° auf einen Schmp. 51–52° gebracht werden kann. Aus der Mutterlauge erhält man ein konstant bei 35–36° schmelzendes Gemisch, das offenbar Gough, Hunter und Kenyon als reines *cis*-Nitrobenzoat angesprochen haben, da es durch Krystallisation nicht weiter zu trennen ist. Das gleiche Gemisch erhält man auch durch Mischen von *trans*-*p*-Nitro-benzoat vom Schmp. 65° mit dem *cis*-Isomeren von Schmp. 52°.

Der saure Phthalsäure-ester des Hydrierungsproduktes schmilzt bei 88–90° und ist durch Umkrystallisieren nicht auf einen scharfen Schmelzpunkt zu bringen. Aus dem Nitro-benzoat vom Schmp. 52° durch Verseifung mit alkohol. Kalilauge regenerierter Alkohol gibt einen Phthalsäure-ester, dessen Schmp. durch Umkrystallisieren aus Methyl-cyclohexan rasch auf 103–104° steigt (Misch-Schmp. mit *trans*: 95–96°). Die englischen Forscher, die den Schmp. zu 90° angeben, haben also auch hier kein reines *cis*-Phthalat in Händen gehabt.

b) *cis*-*o*-Methyl-cyclohexanol durch Umesterung des *p*-Toluol-sulfonsäure-esters des *trans*-*o*-Methyl-cyclohexanols: Der Ester des *trans*-Alkohols, in Pyridin bereitet, wird leicht krystallisiert erhalten, wenn man die Pyridin-Lösung auf verd. Schwefelsäure gießt, in der Eisstückchen schwimmen. Die Darstellung gelingt gleich gut, ob man von einem über das saure Phthalat gereinigten Alkohol oder von dem technischen *o*-Methyl-cyclohexanol ausgeht. Ein Teil des Toluol-sulfonsäure-esters bleibt freilich zunächst ölig, weil ihm noch geringe Mengen unumgesetzten Alkohols und Pyridins anhaften. Der Ester wird davon durch Wasserdampf-Destillation in schwach natron-alkalischer Lösung befreit, wobei nur ganz geringfügige Zersetzung unter Bildung von Methyl-cyclohexen eintritt. Der nach dem Erkalten nunmehr völlig erstarrende Ester kann durch Umkrystallisieren aus Petroläther vom Sdp. 30–40° vollends gereinigt werden. Schmp. 27–28°.

Umesterung: 1 Mol. Toluol-sulfonsäure-ester, 4 Mol. frisch geschmolzenes Kaliumacetat und 5.8 Mol. absol. Alkohol wurden unter öfterem Umschwenken 24 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die erkaltete Masse wird mit Wasser aufgenommen, mit konz. Sodalösung alkalisch gemacht und im Extraktions-Apparat erschöpfend ausgeäthert. Der ätherische Auszug wird nochmals mit Sodalösung durchgeschüttelt und über Kaliumcarbonat getrocknet.

Zweimalige Fraktionierung mit der Widmer-Spirale gibt folgende Fraktionen:

- 77° (760 mm): Essigsäure-äthylester (etwa 20%).
 110–112° (760 mm): Δ^1 -Methyl-cyclohexen (identifiziert durch sein Nitrosochlorid, Schmp. 97°) (etwa 30%).
 46.8–47.4° (11 mm): Methylcyclohexyl-äthyl-äther (etwa 8%).
 64.2–65.4° (10 mm): Methylcyclohexyl-acetat (etwa 40%).
 132° (16 mm): Eine angenehm riechende, wasserhelle Flüssigkeit, die nicht näher untersucht wurde (etwa 2%).

Verseifung des Methylcyclohexyl-acetats: 1 Mol. Acetat, 550 ccm Alkohol, 2 Mol. KOH in 345 ccm Wasser werden 2 Stdn. gekocht und mit Wasserdampf destilliert. Der übergegangene Alkohol wird an der Kolonne abdestilliert, der Rückstand ausgeäthert, getrocknet und destilliert. Sdp.₇₅₀ 163.8—164.4°.

Veresterung mit Phthalsäure-anhydrid: Phthalat 1-mal aus Benzol krystallisiert: Schmp. 98—99°, noch zweimal: 102—103°. Misch-Schmp. mit Phthalat aus katalytischer Hydrierung 102—103°, mit *trans*-Phthalat 90—92°.

Die Veresterung mit *p*-Nitro-benzoylchlorid gibt ein *p*-Nitro-benzoat vom Schmp. 52—53° (aus Petroläther). Mit *cis*-Nitro-benzoat aus katalytischer Hydrierung keine Depression; mit *trans*-Nitro-benzoat 38—45°.

Verseifung dieses *p*-Nitro-benzoats. 33 g Ester, 50 ccm 96-proz. Alkohol, 14 g KOH. 76 ccm Wasser, 2 Stdn. auf dem Wasserbade, Wasserdampf-Destillation. Sdp. des so gewonnenen *cis*-*o*-Methyl-cyclohexanols 68—69° bei 18 mm.

Oxydation: 2 g, 4 ccm Eisessig, 1 g CrO₃ bei 20°. Die Oximierung des entstandenen Ketons gibt ein Oxim vom Schmp. 43—44°, durch Misch-Schmp. identifiziert mit dem aus der *trans*-Form erhaltenen.

Physikalische Konstanten: Das *trans*-*o*-Methyl-cyclohexanol war über den sauren Phthalsäure-ester gereinigt, die *cis*-Form über das *p*-Nitro-benzoat, dann in das Phthalat übergeführt und aus diesem regeneriert worden.

Die Einheitlichkeit des *trans*- wie des *cis*-Phthalats wurde durch Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeits-Konstanten kontrolliert, welche keinen Gang aufwiesen. Der *cis*-Ester wird wesentlich langsamer verseift als der *trans*-Ester³⁾. — Die Schmelzpunkte wurden an einer Menge von je 10 g durch Aufnahme einer Erstarrungs- und Auftau-Kurve mittels eines Thermoelements bestimmt. — Die Siedepunkte wurden unmittelbar nacheinander im gleichen Kolben mit dem gleichen, geeichten, abgekürzten Thermometer bestimmt; der Unterschied in den Barometer-Ständen rührt daher, daß an dem betreffenden Tage ein sehr starker Barometer-Fall stattfand. — Die Zähigkeiten wurden von Mittelfractionen aus einer größeren Menge (etwa 15 g) frisch im Vakuum destillierter Substanz in einem mit Wasser geeichten Ostwaldschen Viscosimeter bestimmt. — Im Geruch sind die sorgfältigst gereinigten Alkohole charakteristisch verschieden; die *trans*-Form riecht nicht sehr charakteristisch minzig, die *cis*-Form erinnert an Fenchon.

<i>o</i> -Methyl-cyclohexanol .	Schmp.	Sdp.	d_4^t	n_{He}^t
<i>trans</i> -	—21.2 bis —20.5°	167.2—167.6° (760.1 mm)	0.9245 (19.0°)	1.46200 (18.9°)
<i>cis</i> -	—9.5 bis —9.2°	165.2—165.4° (761.2 mm)	0.9381 (15.9°)	1.46539 (17.9°)
<i>o</i> -Methyl-cyclohexanol .	d_4^{20}	n_{He}^{20}	M_D (ber. 33.85)	EM_D
<i>trans</i> -	0.9235	1.4615	33.93	+ 0.08 0.331 (25°) 0.104 (40°)
<i>cis</i> -	0.9340	1.4645	33.72	— 0.13 0.160 (25°) 0.067 (40°)
Schmp. der Derivate	Phthalat	<i>p</i> -Nitro-benzoat	Phenyl-urethar	
<i>trans</i> -	124—125°	65°	—	
<i>cis</i> -	104°	53°	92°	

³⁾ Diese Messungen hat Hr. Dr. H. Müller ausgeführt. Das Zahlenmaterial wird in anderem Zusammenhang veröffentlicht werden.