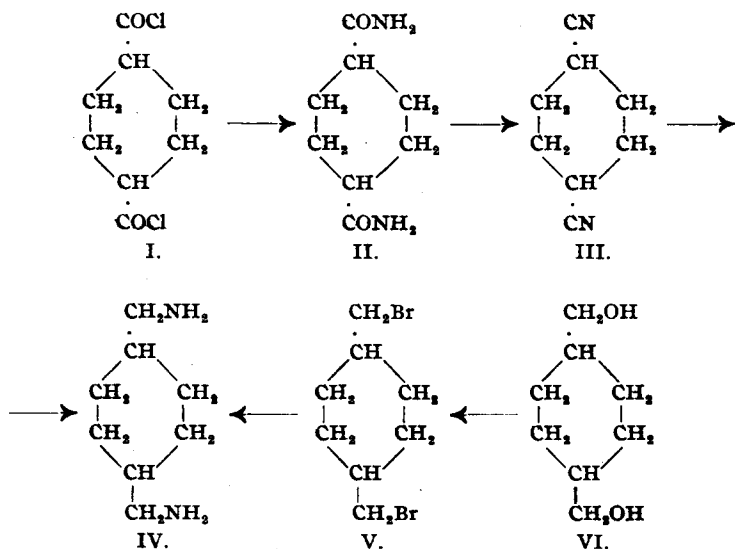


122. Roman Malachowski, Józefa Jankiewicz Wąsowska und Stanisław Józkiwicz: Untersuchungen in der Cyclohexangruppe.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Lwów.]

(Eingegangen am 8. März 1938.)

Die Konfiguration der geometrisch isomeren Hexahydro-terephthalsäuren ist durch Arbeiten der letzten Jahre auf zwei unabhängigen Wegen einwandfrei festgestellt worden¹⁾. Wir haben diese Tatsache benutzt, um, ausgehend von diesen Säuren, mit Hilfe bekannter Methoden zwei isomere Reihen sterisch definierter Cyclohexan-Derivate zu gewinnen. So haben wir der Reihe nach *cis*- und *trans*-Formen der Säurechloride I, Säureamide II, Dicyanide III, Diamine IV, Dibromide V und Glykole VI dargestellt und charakterisiert.



Bei der Durchführung dieser Synthesen hatten wir noch ein besonderes Ziel im Auge. Es sollte geprüft werden, ob im Laufe der Synthese nicht irgendwo Anzeichen der im Sinne der Sachschen Vorstellungen zu erwartenden Isomerie des Cyclohexanringes anzutreffen wären. Die Untersuchung ergab aber in keinem einzigen Fall, trotz der Mannigfaltigkeit der dargestellten Verbindungstypen, auch die geringsten Anhaltspunkte für das Vorliegen einer solchen Isomerie, indem sämtliche Cyclohexan-Derivate nur in jenen zwei sterischen Formen isoliert wurden, die unter Zugrundelegung eines ebenen Modells allein zu erwarten sind.

In allen beobachteten Fällen waren auch in Übereinstimmung mit der bekannten Regel die Schmelzpunkte der *trans*-Isomeren höher und ihre Löslichkeiten im Vergleich zu denen der *cis*-Formen geringer.

¹⁾ R. Malachowski u. J. Jankiewiczówna, B. 67, 1783 [1934]; W. H. Mills u. G. H. Keats, Journ. chem. Soc. London 1935, 1373.

Schmelzpunktstafel.

	Säurechloride	Säureamide	Dicyanide	Diamine	Diacetyldiamine	Dibromide	Glykole
	I	II	III	IV		V	VI
<i>cis</i>	flüssig	232°	65°	—9°	150°	flüssig	43°
<i>trans</i> . . .	67°	346°	140°	27°	230°	55°	67°

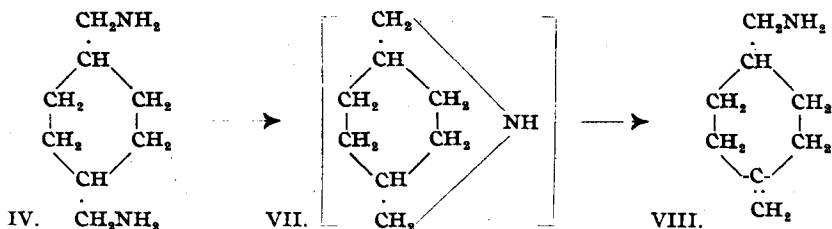
Über die einzelnen Stufen der Synthese ist folgendes zu sagen. Die *cis-trans*-isomeren Hexahydroterephthalsäure-dichloride I werden beim Erhitzen ineinander umgewandelt. Durch quantitative Versuche konnten wir feststellen, daß diese Umlagerung zu einem von beiden Seiten erreichbaren Gleichgewicht führt, in welchem bei 170—190° etwa 30% der *cis*- und 70% der *trans*-Form enthalten sind.

Eine analoge Umlagerung findet auch bei den Säureamiden II statt, doch liegt hier das Gleichgewicht praktisch auf der Seite des *trans*-Isomeren.

Der Konfigurationsnachweis bei den Säurechloriden I, Säureamiden II und Dicyaniden III erfolgte durch Hydrolyse in saurer Lösung zu den entsprechenden Hexahydrosäuren. Dieselbe Reaktion diente ebenfalls zur Messung der Gleichgewichte in den Umlagerungsversuchen. Bei den Dicyaniden wurde auch mit Alkali hydrolysiert, doch trat dabei die Umlagerung ein, und es entstand sowohl aus dem *cis*- wie aus dem *trans*-Dicyanid nur die *trans*-Hexahydrosäure vom Schmp. 312°. Es ist wohl anzunehmen, daß diese Umlagerung über die intermediär entstehenden Enolformen der Dicyanide verläuft.

Zur Darstellung der Diamine IV aus den Dicyaniden III benutzten wir die Methode von W. H. Carothers und G. A. Jones²⁾ der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Essigsäure-anhydrid, wobei die primären Amine als Acetylderivate abgefangen und weiteren Umwandlungen entzogen werden. Durch nachfolgende Verseifung wurden beide Diamine in völlig einheitlicher Form gewonnen. Ihre sterische Zugehörigkeit ist durch die Konfiguration der entsprechenden Dicyanide eindeutig definiert.

Von *cis*-Diamin aus suchten wir durch trockne Destillation seines Chlorhydrats zu dem bicyclischen Imin VII zu gelangen, welches ein noch nicht bekanntes Ringsystem enthalten würde. Doch erhielten wir bei der Aus-



führung dieser Reaktion anstatt des erwarteten Imins eine damit isomere Verbindung, die nach Ergebnissen der Hydrierung und der erschöpfenden Methylierung das Vorhandensein einer Doppelbindung sowie einer primären Amingruppe zeigte. Somit war das 4-Methylen-cyclohexyl-methyl-

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 3051 [1926].

amin (VIII) entstanden, dessen Auftreten in dieser Reaktion wohl auf eine intramolekulare Umlagerung des zuerst sich bildenden und in der Hitze labilen Imins VII zurückzuführen ist.

Einige Schwierigkeiten bereitete die Darstellung der stereoisomeren Glykole VI, da die Reduktion der Hexahydroterephthalsäure-diäthylester nach Bouveault und Blanc erwartungsgemäß Gemische von *cis*- und *trans*-Glykol lieferte. Eine direkte Trennung dieser halbflüssigen Gemische erwies sich als unmöglich, es gelang aber, auf dem Umwege über gut krystallisierende Benzoyl-Derivate beide Glykole in völlig einheitlicher Form zu isolieren. Um ihre Konfiguration zu beweisen, haben wir sie zunächst ohne besondere Schwierigkeiten in die sterisch zugehörigen Dibromide V umgewandelt; dann versuchten wir mit Hilfe der Phthalimid-Methode zu den konfiguratив bekannten Diaminen VI zu gelangen. Diese Reaktion ließ sich nur mit dem Dibromid, Schmp. 55°, verwirklichen, und zwar entstand hier nach der Verseifung des Diphthalimid-Derivates in freilich ganz bescheidener Ausbeute ein Amin, daß mit dem *trans*-Amin VI identifiziert wurde. Dagegen war bei dem flüssigen Dibromid das Ergebnis negativ, da es uns in den wenigen Versuchen, die die geringe verfügbare Menge Dibromid zuließ, nicht gelingen wollte, den Ersatz von Halogen durch die Aminogruppe herbeizuführen.

Dennoch glauben wir, auf Grund dieser Resultate für das Glykol, Schmp. 67°, und das Dibromid, Schmp. 55°, die *trans*-Konfiguration annehmen zu dürfen. Eine weitere Stütze für diese Annahme bildet die Beobachtung, daß bei der Reduktion der Hexahydroterephthalsäure-ester nach Bouveault-Blanc der *trans*-Ester im Vergleich zum *cis*-Isomeren Gemische mit relativ größerem Prozentgehalt an höher schmelzendem Glykol liefert, offenbar weil die mit der Reduktion parallel verlaufende gegenseitige Umlagerung der beiden Ester nicht genug Zeit hat, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen.

Beschreibung der Versuche.

(Mitarbeitet von J. Adamiczka und Genia Zimmerman-Pasternak.)

Hexahydroterephthalsäure-dichloride (I).

1) *cis*-Dichlorid: *cis*-Hexahydrosäure wurde mit der 5-fachen Gewichtsmenge Thionylchlorid 20 Stdn. bei 20° belassen. Die etwas trübe Lösung wurde filtriert und im Vak. ohne Temperatur-Erhöhung von SOCl₂ befreit. Es hinterblieb das rohe Chlorid, welches zur Reinigung bei 0.5 mm und 130° Badtemperatur destilliert wurde. Farbloses Öl, Sdp._{0.5} 97° bis 97.5°; d_4^{20} 1.2845, n_D^{20} 1.5026. MR ber. 47.44, gef. 48.08. Ausb. 72.6% d. Th.

0.2176 g Sbst.: 0.2958 g AgCl.

C₈H₁₀O₂Cl₂. Ber. Cl 33.93. Gef. Cl 33.62.

2.25 g *cis*-Dichlorid wurden unter Kühlung mit 5 ccm H₂O geschüttelt, wobei in kurzer Zeit die ölige Schicht verschwand und ein farbloser Niederschlag gebildet wurde. Nach einigen Stunden wurde abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 1.8 g (98% d. Th.) *cis*-Hexahydrosäure vom Schmp. 168°.

2) *trans*-Dichlorid: *trans*-Hexahydrosäure wurde mit der 5-fachen Menge Thionylchlorid bis zur Lösung der Säure gekocht, wozu 20 Stdn. notwendig waren. In der nachfolgenden Destillation ging bei 136—140°/9 mm ein farbloses Öl über, das beim Abkühlen größtenteils erstarrte. Nach dem

Filtern und Abpressen auf Ton erhielt man rohes *trans*-Chlorid, welches bei etwa 60° schmolz und durch öfteres Umlösen aus Ligroin (Sdp. 60—70°) gereinigt wurde. Ausbeute an reinem Produkt 49% d. Th., Schmp. 67°. Krystallisiert aus Ligroin in dünnen glänzenden Nadeln.

0.2822 g Sbst.: 0.3862 g AgCl.

$C_8H_{10}O_2Cl_2$. Ber. Cl 33.93. Gef. Cl 33.85.

Durch Hydrolyse mit heißem Wasser wird aus diesem Chlorid die *trans*-Hexahydrosäure, Schmp. 312°, quantitativ zurückgebildet.

3) Umlagerungsversuche: Die reinen Säurechloride wurden 2 Stdn. auf 190—200° erhitzt und dann bei 9 mm destilliert. In beiden Fällen erhielt man halb feste Destillate, die nach der Hydrolyse Gemische von *cis*- und *trans*-Hexahydrosäure lieferten, die mit $CHCl_3$ getrennt wurden. Aus dem *cis*-Dichlorid wurde so ein Gemisch von 28% *cis*- und 72% *trans*-Säure erhalten, aus dem *trans*-Dichlorid 31% *cis* und 69% *trans*.

Hexahydroterephthalsäure-diamide (II).

1) *cis*-Diamid: Rohes, von $SOCl_2$ befreites *cis*-Dichlorid wurde in die 10-fache Menge 25-proz. NH_3 eingetropt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei sich reines *cis*-Diamid in länglichen Blättchen und Nadeln ausschied. Ausb. 77% d. Th. Löslich in 7 Tln. heißem und in 30 Tln. kaltem Wasser, unlöslich in Äther. Das *cis*-Diamid schmilzt bei 232° (korr.); bei höherer Temperatur tritt Umlagerung in die *trans*-Form ein, dadurch bemerkbar, daß die anfangs klare Schmelze bei 290° erstarrt, um bei 335—340° erneut zu schmelzen.

0.1236 g Sbst.: 18.4 ccm N (21°, 735 mm).

$C_8H_{14}O_2N_2$. Ber. N 16.46. Gef. N 16.55.

Beim Erwärmen mit 10 ccm 10-proz. Salzsäure löste sich 1.0 g *cis*-Diamid klar auf, und aus der Lösung konnte 1.0 g *cis*-Hexahydrosäure isoliert werden, die nach dem Umlösen dünne Nadeln vom Schmp. 170° darstellte.

2) *trans*-Diamid: Ebenso wie die *cis*-Verbindung wurde das *trans*-Diamid aus dem zugehörigen Dichlorid gewonnen. Ausb. 90% d. Th.; Schmp. 346° (unkorr. unt. Zers.). Löslich in 700 Tln. heißem Wasser, unlöslich in Aceton und Äther. Krystallisiert aus Wasser in vielseitigen Pyramiden. Durch Hydrolyse mit Salzsäure wird die *trans*-Hexahydrosäure gebildet.

0.1158 g Sbst.: 16.8 ccm N (18°, 743 mm).

$C_8H_{14}O_2N_2$. Ber. N 16.46. Gef. N 16.63.

1.4-Dicyan-cyclohexane (III).

1) *cis*-Dicyanid: 62.8 g *cis*-Diamid wurden mit 480 g Thionylchlorid 7 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei eine klare Lösung entstand. Darauf wurde das überschüssige $SOCl_2$ abdestilliert und der Rückstand mit Äther zerrieben und nachgewaschen. Zur Reinigung wurde das rohe *cis*-Dicyanid mit Äther extrahiert, woraus es sich in kurzen, breiten, sechseckigen Säulen ausschied. Ausb. 38 g (77% d. Th.).

0.1888 g Sbst.: 0.4938 g CO_2 , 0.1294 g H_2O . — 0.2006 g Sbst.: 37.3 ccm N (19.5°, 728 mm).

$C_8H_{10}N_2$. Ber. C 71.60, H 7.51, N 20.88. Gef. C 71.33, H 7.67, N 20.77.

Das *cis*-Dicyanid schmilzt bei 65°, löst sich reichlich in Aceton und Essigester, mäßig im Wasser und Ligroin, wenig in Äther. 0.1 g wurde mit

3 ccm heißer 20-proz. Salzsäure verseift und ergab dabei 0.07 g *cis*-Hexahydrosäure, Schmp. 167°. Wurde dagegen mit 30-proz. Kalilauge verseift, so entstand quantitativ die *trans*-Säure, Schmp. 311°.

2) *trans*-Dicyanid: 26.5 g *trans*-Diamid wurden mit 200 g Thionylchlorid 36 Stdn. gekocht und weiter wie oben behandelt. Zur Reinigung wurde aus der 35-fachen Menge siedenden Wassers umkrystallisiert. Ausb. 13.8 g, d. h. 69% d. Th.

4.518 mg Sbst.: 11.855 mg CO₂, 3.070 mg H₂O. — 2.967 mg Sbst.: 0.527 ccm N (24°, 767 mm)³⁾.

C₈H₁₀N₂. Ber. C 71.60, H 7.51, N 20.88. Gef. C 71.56, H 7.64, N 20.60.

Das *trans*-Dicyanid schmilzt bei 140° (korr.) und krystallisiert aus Wasser in langen Nadeln, aus Aceton in Tafeln, aus Benzol in Blättchen. Leicht löslich in heißem Aceton, Alkohol und Benzol, wenig löslich in Äther und Wasser. Wird sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung zu *trans*-Hexahydrosäure verseift.

Cyclohexan-1.4-dimethylamine (IV).

1) *cis*-Diamin: 11.3 g *cis*-Dicyanid, Schmp. 65°, in 350 ccm Essigsäureanhydrid wurden unter Zugabe von 4.0 g Platinoxid katalytisch hydriert, wobei in 2 Stdn. 9825 ccm H₂ (ber. 9070 ccm bei 18°/738 mm) absorbiert wurden. Die vom Pt abfiltrierte Lösung wurde im Vak. eingengt und das zurückgebliebene Diacetylderivat des *cis*-Diamins aus Aceton umgelöst. Vieleckige Blättchen vom Schmp. 150° (korr.). Ausb. 10.5 g (55% d. Th.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, mäßig in Aceton und Essigester, wenig in Benzol und Äther.

0.1589, 0.1540 g Sbst.: 0.3714, 0.3602 g CO₂, 0.1420, 0.1390 g H₂O. — 0.1644 g Sbst.: 18.2 ccm N (24°, 736 mm).

C₁₂H₂₂O₂N₂. Ber. C 63.67, H 9.80, N 12.38.
Gef. „ 63.74, 63.79, „ 10.00, 10.10, „ 12.32.

Zur Darstellung des freien *cis*-Diamins wurden 9.1 g Diacetylverbindung mit der 10-fachen Menge 10-proz. KOH 4 Stdn. gekocht, die Lösung 30 Stdn. mit Äther ausgezogen, der ätherische Auszug mit KOH getrocknet, verdunstet und zuletzt das Amin im Vak. destilliert. Ausb. 3.4 g *cis*-Diamin (59% d. Th.). Das Diacetylderivat kann auch mit 10-proz. Salzsäure verseift werden.

0.2020 g Sbst.: 36.0 ccm N (21°, 724 mm).

C₈H₁₈N₂. Ber. N 19.70. Gef. N 19.71.

cis-Cyclohexan-1.4-dimethylamin (IV) ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von schwach ammoniakalischem, etwas dumpfem Geruch. Es siedet bei 113—115°/8 mm und erstarrt in der Kältemischung zu einer festen Masse, die bei —9° schmilzt. Es ist mit Wasser, Alkohol und Äther in allen Verhältnissen mischbar, reagiert stark alkalisch und zieht an der Luft begierig CO₂ an unter Carbamatbildung.

Das Hydrochlorid krystallisiert aus einer Mischung von 1 Tl. 90-proz. Alkohol und 3 Tln. Aceton in dünnen Nadeln vom Schmp. 350° (Zers.).

0.1256 g Sbst.: 0.1666 g AgCl.

C₈H₁₈N₂·2 HCl. Ber. Cl 32.97. Gef. Cl 32.81.

³⁾ Ausgeführt von Dr. Schoeller in Berlin.

Das Chloroplatinat krystallisiert aus wenig heißem Wasser in orange-farbenen vielseitigen Blättchen vom Schmp. 295° (Zers.).

0.1947 g Sbst.: 0.0689 g Pt.

$C_8H_{18}N_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 35.36. Gef. Pt 35.39.

Das Dibenzoylderivat wurde nach Schotten-Baumann dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Dünne flache Nadeln, Schmp. 219° (korr.). Ausb. 58% d. Th.

0.1674 g Sbst.: 12.2 ccm N (21.5°, 726 mm).

$C_{22}H_{26}O_2N_2$. Ber. N 7.99. Gef. N 8.07.

2) *trans*-Diamin: 14.5 g *trans*-Dicyanid, Schmp. 140°, wurden unter Zugabe von 5.0 g Platinoxid in 250 ccm Essigsäureanhydrid katalytisch reduziert, wobei 12.100 ccm H_2 bei 19.5°/730 mm absorbiert wurden (ber. 11.740 ccm H_2). Ausb. 12 g. Aus Alkohol umgelöst, wurden 9.1 g (37% d. Th.) reines *trans*-Diacetylderivat erhalten. Nadeln vom Schmp. 230° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, mäßig in heißem Wasser und Aceton, wenig in Benzol und Äther.

0.1655 g Sbst.: 0.3879 g CO_2 , 0.1482 g H_2O . — 0.1761 g Sbst.: 20.0 ccm N (25°, 733 mm).

$C_{18}H_{22}O_2N_2$. Ber. C 63.67, H 9.80, N 12.38. Gef. C 63.92, H 10.02, N 12.54.

7.0 g *trans*-Diacetylderivat wurden in der oben angegebenen Weise verseift und ergaben 2.7 g (61% d. Th.) analysenreines *trans*-Diamin, welches bei 116—118°/10 mm siedet.

0.1902 g Sbst.: 33.2 ccm N (22°, 732 mm).

$C_8H_{18}N_2$. Ber. N 19.70. Gef. N 19.44.

trans-Cyclohexan-1.4-dimethylamin (IV) ist im Gegensatz zu der *cis*-Verbindung bei Zimmertemperatur fest und schmilzt bei 27°. Dagegen bestehen keine merklichen Unterschiede im Geruch sowie im Verhalten an der Luft; mit Wasser, Alkohol und Äther ist es ebenfalls mischbar.

Das Hydrochlorid der *trans*-Base krystallisiert aus 80-proz. Alkohol in glänzenden Schuppen, die sich oberhalb 380° zersetzen, ohne zu schmelzen.

0.1534 g Sbst.: 0.2036 g AgCl.

$C_8H_{18}N_2 \cdot 2 HCl$. Ber. Cl 32.97. Gef. Cl 32.83.

Das Chloroplatinat scheidet sich aus heißem Wasser in orangefarbenen Prismen ab, die oberhalb 300° verkohlen.

0.1947 g Sbst.: 0.0689 g Pt.

$C_8H_{18}N_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 35.36. Gef. Pt 35.39.

Das Dibenzoylderivat krystallisiert aus Alkohol in kurzen Stäbchen vom Schmp. 253° (unkorr.). Ausb. 73% d. Th.)

0.1384 g Sbst.: 9.9 ccm N (21.5°, 731 mm).

$C_{22}H_{26}O_2N_2$. Ber. N 7.99. Gef. N 7.98.

4-Methylen-cyclohexyl-methylamin (VIII).

Die trockne Destillation des Chlorhydrats der *cis*-Base wurde in Portionen von 0.5 g vorgenommen, da bei Verarbeitung größerer Mengen die Ausbeute stark fällt. Als Reaktionsgefäß diente ein Probierrohr von 2 cm Weite, welches über freier Flamme unter Umdrehen und Schütteln schnell erhitzt wurde. Unter Aufschäumen trat Zersetzung ein, und im oberen Teil des Probierrohres sammelte sich ein hellbrauner, teilweise öligler Beschlag. Die Reaktionsprodukte von insgesamt 48 derartigen Operationen wurden mit

200 ccm Wasser herausgespült, die braune Lösung nach Zusatz von Knochenkohle filtriert und mit 100 ccm 20-proz. KOH versetzt. Es schied sich ein braunes Öl aus, das in Äther aufgenommen wurde. Bei der nachfolgenden Destillation wurde die Fraktion vom Sdp.₁₀ 67—74° aufgefangen, die, noch einmal destilliert, analysenreines Amin VIII lieferte. Ausb. 3.6 g, d. h. 26% d. Th.

0.1376 g Sbst.: 0.3857 g CO₂, 0.1500 g H₂O. — 0.1604 g Sbst.: 16.3 ccm N (20.5°, 741 mm).

C₈H₁₅N. Ber. C 76.73, H 12.08, N 11.19. Gef. C 76.46, H 12.19, N 11.54.

4-Methylen-cyclohexyl-methylamin (VIII) bildet eine farblose bewegliche Flüssigkeit von dumpfem Geruch, die bei 68—70°/10 mm siedet und in der Kältemischung erstarrt. Es ist in Wasser wenig löslich und zieht CO₂ an der Luft nicht so stark an wie die Diamine IV. KMnO₄ wird in sodaalkalischer Lösung sofort entfärbt.

Das Chlorhydrat der Base wurde als eine wachsartige, sehr hygroscopische Substanz erhalten.

Das Chloroplatinat ist gelb und schmilzt bei 198° (Zers.).

Ber. Pt 29.55. Gef. Pt 29.60.

Das Benzoylderivat wurde durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Chinolin gewonnen und aus Ligroin (Sdp. 50—60°) umkrystallisiert. Dünne Nadeln vom Schmp. 95°. Ausb. 49% d. Th.

0.1591 g Sbst.: 8.9 ccm N (24°, 734 mm). — 0.0156 g Sbst. in 0.1946 g Campher: Δ = 14.25°.

C₁₅H₁₉ON. Ber. N 6.11, Mol.-Gew. 229. Gef. N 6.21, Mol.-Gew. 225.

Bei der katalytischen Reduktion von 0.2 g der Methylenbase in 20 ccm Eisessig unter Zusatz von 0.2 g Platinoxid wurden bei 17°/734 mm 32 ccm H₂ absorbiert (ber. 39 ccm H₂). Das Reduktionsprodukt war in saurer wie in alkalischer Lösung gegen KMnO₄ gesättigt.

Zur erschöpfenden Methylierung wurden 0.5 g Amin VIII in 3 ccm Methanol gelöst und abwechselnd mit Jodmethyl und alkohol. KOH behandelt, wobei zuletzt auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Im ganzen wurden 3.0 g CH₃J und 4.0 g 23-proz. KOH verbraucht. Dann wurde zur Entfernung von Alkohol Wasserdampf eingeleitet; nach dem Abkühlen krystallisierte das quartäre Jodid in Nadelchen. Umgelöst aus einer Mischung von Aceton und Äther. Ausb. 0.48 g, d. h. 40% d. Th. Leicht löslich in Methylalkohol und Aceton, wenig in Wasser, unlöslich in Äther. Schmp. 208—210° (korr.).

0.1400, 0.1460 g Sbst.: 0.1122, 0.1164 g AgJ.

C₁₁H₂₂NJ. Ber. J 43.01. Gef. J 43.32, 43.10.

Cyclohexan-1.4-dimethylol (VI).

Die Reduktion der isomeren Hexahydro-terephthalsäure-dimethylester nach Bouveault-Blanc wurde in Portionen von 20 g vorgenommen, wobei jedesmal 37 g Na und 300 g Methanol zur Anwendung kamen. Zur Isolierung der gebildeten Glykole wurden 100 ccm Wasser zugegeben, mit 20-proz. H₂SO₄ angesäuert, mit Soda bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt, von Na₂SO₄ abfiltriert und mit 80-proz. Alkohol gewaschen. Das Filtrat wurde zur Entfernung von Alkohol auf 100 ccm eingengt und mit Äther 24 Stdn. extrahiert. Bei der nachfolgenden Destillation im Vak. blieb ein Gemisch der stereoisomeren Glykole, das je nach dem angewandten Ester eine andere Konsistenz aufwies. Aus dem *cis*-Hexahydroester erhielt

man in 71-proz. Ausbeute eine bei 164—166° unter 10 mm siedende Fraktion, die selbst bei längerem Stehenlassen nur teilweise krystallisierte. (Ber. C 66.60, H 11.19. Gef. C 66.66, H 11.23.) Dagegen lieferte der *trans*-Ester in 61-proz. Ausbeute ein Destillat vom Sdp.₁₀ 158—160°, das schnell zu einer wachsartigen, jedoch öldurchtränkten Masse erstarrte, die unscharf bis 55° schmolz (gef. C 66.69, H 11.20).

Die erhaltenen Glykolegemische wurden direkt benzyliert, wobei man auf 1 Mol. Glykol je 2.5 Mol. Benzoylchlorid und 2.5 Mol. Chinolin nahm und die Reaktion zuletzt durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützte. Die feste Reaktionsmasse wurde zur Entfernung von Chinolin und Benzoylchlorid zuerst mit 5-proz. H₂SO₄, dann mit 10-proz. Sodalösung digeriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeuten betragen 90—95 % d. Th.

Die Trennung der isomeren Dibenzoylderivate erfolgte — recht mühsam — auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeiten in Äther und Alkohol. Als Beispiel sei die Behandlung eines Produktes angegeben, das vom *cis*-Ester aus gewonnen wurde. 30 g dieses von 70 bis 106° schmelzenden Benzoylderivates wurden zunächst mit 340 ccm Äther 15 Min. digeriert, das Ungelöste (A, 5.9 g) abfiltriert, die Lösung abgedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert (B, 18.0 g). A war ziemlich einheitlich und lieferte nach 1-maligem Umlösen aus Alkohol das höher schmelzende Dibenzoat. B dagegen war eine Mischung von beiden Isomeren, die in der geschilderten Weise abwechselnd mit Äther und Alkohol behandelt wurde. Wie ersichtlich, ist die *trans*-Verbindung relativ leicht zu isolieren, während die Reindarstellung des *cis*-Dibenzoats mehrere Operationen erfordert. Über die Ausbeuten kann keine genaue Angabe gemacht werden, da die Mittelfractionen von verschiedenen Ansätzen oft zusammen aufgearbeitet wurden, jedenfalls lieferten die vom *trans*-Hexahydroester stammenden Gemische verhältnismäßig größere Mengen an dem weniger löslichen und höher schmelzenden Isomeren.

Das *cis*-Dibenzoat schmilzt bei 86° und ist in 3 Tln. heißem Alkohol und 10 Tln. kaltem Äther löslich. Krystallisiert aus Alkohol in Nadeln. Der Schmelzpunkt wird durch Zugabe von 20% *trans*-Verb. um 5° erniedrigt.

0.1201 g Sbst.: 0.3298 g CO₂, 0.0760 g H₂O.

C₂₂H₂₄O₄. Ber. C 74.96, H 6.87. Gef. C 74.85, H 7.07.

Das *trans*-Dibenzoat bildet aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 125°. Löslich in 5 Tln. heißem Alkohol und in 100 Tln. kaltem Äther.

0.1274 g Sbst.: 0.3501 g CO₂, 0.0822 g H₂O.

C₂₂H₂₄O₄. Ber. C 74.96, H 6.87. Gef. C 74.88, H 7.14.

Zur Darstellung der freien Glykole wurden die Benzoylderivate mit 20-proz. methylalkoholischen KOH auf dem Wasserbade verseift, dann versetzte man die Lösung mit verd. Salzsäure zur schwach sauren Reaktion, machte sodaalkalisch, dampfte den Alkohol ab und zog mit Äther aus. Zuletzt wurde im Vak. destilliert, wobei die Glykole zunächst als Öle gesammelt wurden. Die Ausbeuten betragen 80—90% d. Th.

Das *cis*-Glykol (VI) siedet scharf bei 167°/10 mm und erstarrt beim Aufbewahren in einigen Tagen vollständig zu harten Krystallen, die bei 43° schmelzen und nach dem Umlösen aus Äther ihren Schmelzpunkt nicht mehr ändern.

0.1266, 0.1250 g Sbst.: 0.3094, 0.3051 g CO₂, 0.1250, 0.1262 g H₂O.

C₈H₁₆O₂. Ber. C 66.60, H 11.19. Gef. C 66.65, 66.56, H 11.05, 11.28.

Das *trans*-Glykol (VI) siedet unter gleichem Druck bei 163—165° und erstarrt leicht. Krystallisiert aus siedendem Äther in großen Würfeln vom Schmp. 67°.

0.1309, 0.1232 g Sbst.: 0.3190, 0.3008 g CO₂, 0.1320, 0.1252 g H₂O.

C₈H₁₆O₂. Ber. C 66.60, H 11.19. Gef. C 66.46, 66.56, H 11.23, 11.36.

Beide Glykole sind sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, dagegen wenig in Äther (besonders das *trans*-Glykol). Sie sind geruchlos und schmecken bittersüß. In Gemischen tritt eine starke Schmelzpunktsdepression auf, eine äquimolare Mischung wird schon bei 20° vollkommen flüssig.

1.4'-Dibrom-1.4-dimethyl-cyclohexane (V).

Zur Darstellung der Dibromide V wurde durch die Glykole bei 135—140° solange trockener Bromwasserstoff geleitet, als die Wasserbildung erfolgte. Dann wurde ausgeäthert, mit Soda gewaschen, getrocknet, Äther verdunstet und bei 9 mm und 130—150° Luftbad-Temperatur destilliert.

Das *cis*-Dibromid wurde als ein gelbliches, in der Kältemischung nicht erstarrendes Öl erhalten. Ausb. 77% d. Th.

0.1139 g Sbst.: 0.1590 g AgBr.

C₈H₁₄Br₂. Ber. Br 59.22. Gef. Br 59.39.

Das *trans*-Dibromid bildet eine feste farblose Masse, die bei 55° schmilzt. Ausb. 68% d. Th.

0.0930 g Sbst.: 0.1295 g AgBr.

C₈H₁₄Br₂. Ber. Br 59.22. Gef. Br 59.23.

0.5 g *trans*-Dibromid wurden mit 0.85 g Phthalimidkalium innig gemischt und 2 Stdn. auf 200° erhitzt. Das Kondensationsprodukt war nach dem Waschen mit Alkohol und Äther bromfrei und wog 1.22 g. Es wurde ohne Reinigung durch 2-stdg. Erhitzen auf 200° mit 2.5 ccm konz. HCl im Bombenrohr verseift. Der Rohrinhalt wurde herausgespült, von ausgedehnter Phthalsäure und harzigen Beimengungen abfiltriert und stark alkalisch gemachte Filtrat mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung hinterließ beim Abdampfen 0.03 g eines aminartig riechenden Öls, das alkalisch reagierte und an der Luft CO₂ unter Bildung eines weißen Beschlages anzog. Es wurde mit 0.5 g Essigsäure-anhydrid versetzt und 15 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, worauf nach dem Abkühlen das Acetylderivat krystallisierte. Ausb. 0.025 g, Schmp. 228°. Durch Umlösen aus Aceton wurden einheitliche stumpfe Nadeln erhalten, die unverändert schmolzen und im Gemisch mit dem Diacetylderivat des *trans*-Diamins IV keine Depression zeigten.

Das in dieser Reaktion intermediär entstehende Diphthalimid-Derivat ist schwer verseifbar. Man erhält es rein, wenn man das rohe Kondensationsprodukt zunächst 2 Stdn. mit 20-proz. Salzsäure kocht und dann 20 Stdn. mit 25-proz. Kalilauge stehen läßt. Zuletzt wird aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol krystallisiert. Farbloses Krystallpulver, Schmp. 275° (korr.).

0.1267 g Sbst.: 0.3319 g CO₂, 0.0655 g H₂O. — 0.1540 g Sbst.: 9.8 ccm N (24°, 745 mm).

C₂₄H₂₂O₄N₂. Ber. C 71.62, H 5.51, N 6.96. Gef. C 71.44, H 5.79, N 7.07.

Versuche, von dem flüssigen *cis*-Dibromid zu dem sterisch zugehörigen Diamin zu gelangen, blieben erfolglos.