

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

72. Jahrg. Nr. 6. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1127–1318 — 7. Juni

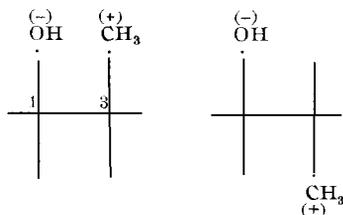
## 194. A. Skita und Werner Faust: Zur Konfigurationsbestimmung 1,3-substituierter Cyclohexanole\*).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]  
(Eingegangen am 3. Mai 1939.)

An dem Beispiel der stereomeren Methylester der Hexahydro-isophthalsäure ist vor kurzem gezeigt worden, daß der energiereicheren *cis*-Form ein größeres Dipol-Moment zukommt als der *trans*-Form<sup>1)</sup>.

	Verbr.-Wärme	Dipol-Moment
Hexahydro-isophthalsäure-methylester	{ <i>cis</i> - 6616.3 + 4 cal	2.30 × 10 <sup>-18</sup>
	{ <i>trans</i> - 6406.9 + 3 cal	2.09 × 10 <sup>-18</sup>

Es wurde nun das Dipol-Moment bei den stereomeren Formen eines Cyclohexans mit ungleichen Substituenten bestimmt, nämlich bei den 3-Methyl-cyclohexanolen<sup>2)</sup>.



\*) August Felje †, geboren am 27. September 1861 in Hannover und gestorben dabei selbst am 16. Februar 1935, hat als Laborant des organ. Laborat. d. Techn. Hochschule jahrzehntelang die organischen Analysen für die wissenschaftlichen Arbeiten des Instituts ausgeführt. Er kam durch Kraut am 1. Oktober 1890 an das chemische Institut der Techn. Hochschule und trat, als diese unter Robert Behrend im Jahre 1897 ein eigenes organisches Laboratorium erhielt, in dieses Institut ein, in dem er sich dauernd und selbst nach seiner Pensionierung betätigte. Felje gehörte zu dem Typ der Laboranten, welche ähnlich wie Wetzel bei Emil Fischer durch Persönlichkeit und Originalität Generationen von jüngeren Chemikern mit der Erfahrung des Älteren hilfreich nahestanden. Über 36 Jahre hat er der Techn. Hochschule ununterbrochen treue Dienste geleistet und wird bei vielen ehemaligen Angehörigen des Institutes mit der Erinnerung an ihre alte Werkstätte eng verbunden bleiben.  
Skita.

<sup>1)</sup> A. Skita u. R. Rößler, B. **73**, 461 [1939].

<sup>2)</sup> Hr. Kollege Braune hatte die Freundlichkeit, die Dipole der Substanzen in dieser Arbeit bestimmen zu lassen; dieses Mal durch Hrn. cand. chem. Jonassen.

3-Methyl-cyclohexanol besitzt in seiner energiereicheren *cis*-Form das kleinere Dipol-Moment, verhält sich also in dieser Beziehung anders als der gleichsubstituierte Isophthalsäure-ester.

	Verbr.-Wärme <sup>3)</sup>	Dipol-Moment
3-Methyl-cyclohexanol	{ <i>cis</i> - 9119.2 + 7 cal	1.75 × 10 <sup>-18</sup>
	{ <i>trans</i> - 9073.7 + 7 cal	1.91 × 10 <sup>-18</sup>

In beiden Fällen haben wir mit der *cis*- und *trans*-Konfiguration eine Mesoform mit einer „Racemform“ bzw. mit einem molekularen Gemisch der optischen Antipoden verglichen. Die Frage, ob dies richtig ist, oder ob es besser wäre, die Mesoform mit den beiden isolierten optisch aktiven Individuen zu vergleichen, ist bei den Konfigurationsbestimmungen zugunsten eines Vergleichs der Mesoform mit dem „Racemat“ zu entscheiden, weil ein molekulares Gemisch der optischen Antipoden die physikalischen Eigenschaften, soweit sie für die Konfigurationsbestimmung in Frage kommen, in gleicher Weise wie die optisch aktiven Komponenten zeigt.

Anders ist dies, wenn es sich nicht um Konfigurationsbestimmungen sondern um andere Probleme handelt, wie z. B. um die Beziehungen zwischen Geruch und optischer Asymmetrie, welche J. von Braun und Mitarbeiter in zwei Arbeiten<sup>4)</sup> untersucht haben.

Diese beiden Autoren schreiben in einer Fußnote in der ersten dieser beiden Abhandlungen, daß sie wohl der Beweisführung bezüglich der *trans*-Stellung der Methylgruppen beim 2.6-Dimethyl-cyclohexan und dem 2.6-Dimethyl-cyclohexanol zustimmen<sup>5)</sup>, nicht aber der Auffassung, daß diese Substanzen einheitliche Verbindungen sind, weil beide racemische Gemische von *l. l*- und *d. d*-Komponenten darstellen. Dazu ist zu bemerken: In der zitierten Arbeit wurde nirgends davon gesprochen, daß diese Substanzen keine „Racemate“ wären, sondern es wurde damals<sup>6)</sup> ausdrücklich gesagt: „Während beispielsweise das aus dem *as-p*-Xylenol entstehende 2.5-Dimethyl-cyclohexanon voraussichtlich so, wie wir es beim *as-m*-Xylenol gesehen haben, beim Reduzieren in saurer und alkalischer Lösung zwei sterisch verschiedene Dimethyl-cyclohexanole erwarten läßt, konnte aus dem von den *vic.-m*-Xylenol abgeleiteten 2.6-Dimethyl-cyclohexanol sowohl in saurer, wie in alkalischer Reduktion nur ein Dimethylcyclohexanol erwartet werden.“ Schon aus dem Vergleich mit dem *cis*- und *trans*-2.5-Dimethyl-cyclohexanol kann jeder sehen, daß es sich bei dem 2.6-Dimethyl-cyclohexanol nicht um ein optisch, sondern um ein konfigurativ einheitliches Produkt handelt. Das Gleiche gilt natürlich von dem 2.6-Dimethyl-cyclohexan, obwohl bei dieser Substanz weder über die optische, noch über die sterische Einheitlichkeit dieser Verbindung etwas ausgesagt worden ist.

Die bisher untersuchten 2.4-, 2.5- und 2.6-Dimethyl-cyclohexanole bzw. Amine<sup>7)</sup> stehen mit der von Auwersschen Regel<sup>8)</sup> nicht in Widerspruch,

<sup>3)</sup> Skita u. Faust, B. **64**, 2892 [1931].

<sup>4)</sup> B. **59**, 1999 [1926]; **60**, 2438 [1927].

<sup>5)</sup> Skita, B. **56**, 2234 [1923].

<sup>6)</sup> Vergl. B. **56**, 2235 [1923]; im zitierten Satz, 19. Zeile v. o., befindet sich ein Druckfehler: statt „*as.-m*-Xylenol“ lies „*as.-p*-Xylenol“.

<sup>7)</sup> A. Skita, A. **427**, 255 [1921]; B. **56**, 2234 [1923].

<sup>8)</sup> A. **410**, 278 [1915]; **419**, 92 [1919]; **420**, 89 [1919]; B. **57**, 437 [1924].

doch hatten sich inzwischen Anhaltspunkte ergeben, nach welchen ein solcher Widerspruch für die 3.5-Dimethyl-cyclohexanole nicht ausgeschlossen ist.

E. Knoevenagel<sup>9)</sup> hatte durch Reduktion von 3.5-Dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1), das aus dem Äthyliden-bis-acetessigester leicht herzustellen ist, ein leicht und ein schwer viscoses 3.5-Dimethyl-cyclohexanol erhalten und das letztere für eine *trans*-Verbindung angesehen.

K. von Auwers<sup>10)</sup> bestätigte die Beobachtung Knoevenagels und erhielt außerdem aus einem durch Nickelreduktion des *symm. m*-Xylenols erhaltenen Alkoholgemisch ein festes 3.5-Dimethyl-cyclohexanol vom Schmp. 36—38° neben einer flüssigen Modifikation dieses Alkohols.

J. von Braun<sup>11)</sup> beschrift einen neuen Weg, indem er das aus dem *symm. m*-Xylenol durch Nickelreduktion erhaltene Gemisch der stereomeren Alkohole mit Chromsäure zu den zwei theoretisch möglichen Ketonen, dem *cis*- und *trans*-3.5-Dimethyl-cyclohexanon oxydierte und diese beiden stereomeren Ketone über ihr flüssiges und festes Oxim voneinander trennte. Durch Reduktion des Oxims vom Schmp. 74° erhielt er ein Gemisch zweier 3.5-Dimethyl-cyclohexylamine, welche getrennt und mit Salpetriger Säure umgesetzt wurden. So erhielt er zwei Dimethylcyclohexanole vom Schmp. 41° und 16°. Durch Reduktion des flüssigen Oxims des *trans*-3.5-Dimethyl-cyclohexanons gelangte er zu dem *racem.* 3.5-Dimethyl-cyclohexylamin, das er in die beiden optischen Antipoden zerlegte. Diese beiden optisch aktiven Basen führte er mit Salpetriger Säure in die beiden optisch aktiven 3.5-Dimethyl-cyclohexanole über.

Die durch Verseifung der Oxime erhaltenen beiden Ketone, das *cis*- und *trans*-3.5-Dimethyl-cyclohexanon, waren dadurch sterisch eindeutig bestimmt, daß es gelungen war, durch Spaltung des aus dem *trans*-Keton abgeleiteten racemischen Amins die beiden optischen Antipoden zu erhalten.

Es war nun überraschend, daß J. von Braun bei diesen sterisch eindeutig bestimmten Ketonen bei der Bestimmung der Werte für Dichte und Brechungsindex einen Gegensatz zu der von Auwersschen Regel auffand, da er für das *cis*-Keton kleinere Werte, als bei dem *trans*-Keton ermittelte.

Zutreffendenfalls war es nun wichtig festzustellen, ob eine derartige Anomalie sich auch bei den von den beiden Ketonen ableitbaren Al-

Tafel 1.

	Darstellung	Sdp.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Semi-carbazon Schmp.	Autor
3 <sup>c</sup> .5 <sup>t</sup> -Dimethyl-cyclohexanon	aus flüss. Oxim	180—188°	0.898	1.4480	—	v. Braun u. Mitarbb.
	v. Sdp. <sub>14</sub> 116—118°	15mm, 64°	0.897	1.4466	193—194°	Skita u. Mitarbb.
3 <sup>c</sup> .5 <sup>t</sup> -Dimethyl-cyclohexanon	aus × × Oxim	182—183°	0.889	1.4407	—	v. Braun u. Mitarbb.
	vom Schmp. 74°	18mm, 66.5°	0.890	1.4421	202—203°	Skita u. Mitarbb.

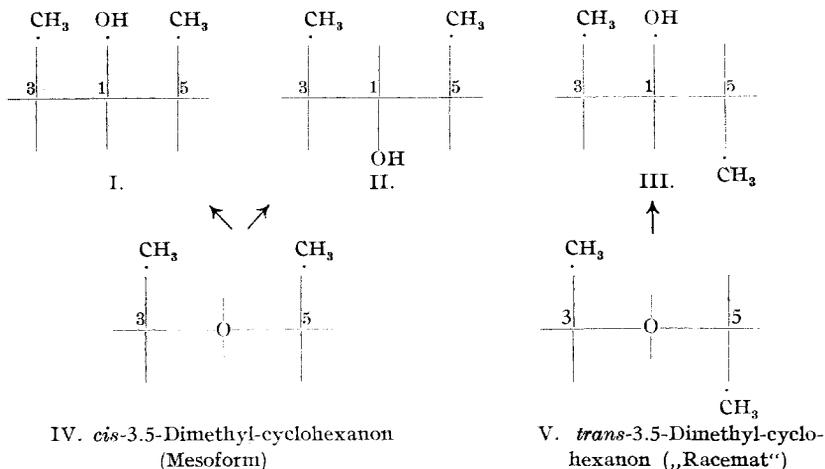
<sup>9)</sup> A. 297, 162 [1897]; 397, 199 [1913]; 284, 143 [1895].

<sup>10)</sup> A. 410, 275, 286 [1915].

<sup>11)</sup> loc. cit.

kohlen zeigen würde, und deshalb haben wir zunächst das von J. von Braun beschriebene Ergebnis überprüft.

Die J. von Braunschen Angaben haben sich, wie die Tafel 1 zeigt, bestätigt, da die Nachprüfung ergab, daß das *cis*-Keton kleinere Werte in Dichte und Brechungsindex zeigt. Es entstand nun die Frage, ob diese Erscheinung auch bei den aus diesen beiden Ketonen ableitbaren 3.5-Dimethyl-cyclohexanolen vorhanden ist, bei denen sich die Substituenten „in gehäufter *meta*-Stellung“ befinden, und von denen sich die Alkohole I und II aus dem Keton IV und der Alkohol III sich aus dem Keton V ableiten.



Es ist nun klar, daß während bei der Reduktion des *cis*-3.5-Dimethyl-cyclohexanons in saurem Medium vorwiegend die *cis*-Modifikation des Alkohols I und durch Reduktion in alkalischem oder neutralem Medium vorwiegend die *trans*-Modifikation des Alkohols II zu erwarten ist<sup>12)</sup>, sowohl bei der sauren, als auch bei der alkalischen und neutralen Reduktion des *trans*-3.5-Dimethyl-cyclohexanons ausschließlich der Alkohol III entstehen muß.

Bisher war die Kernhydrierung des *symm.* *m*-Xylenols mit Nickel als Katalysator mit dem Ergebnis durchgeführt worden, daß nur ein Teil der berechneten Menge Wasserstoff, nämlich 60–65%, der für die Bildung der Alkohole nötig war, bei der Nickelhydrierung aufgenommen wurde<sup>13)</sup>. Bei der Kernhydrierung des *symm.* *m*-Xylenols<sup>14)</sup> haben wir folgende Beobachtungen gemacht: In stark saurer Lösung bei 70° wurde in rascher Wasserstoffaufnahme bei 3 atü weit mehr Wasserstoff absorbiert, als zur Aufnahme zum Alkohol erforderlich ist. Unter Bildung des Kohlenwasserstoffs 1.3-Dimethyl-cyclohexan entstand dabei in überwiegender Menge das 3.5-Dimethyl-cyclohexanol vom Schmp. 39–40°, charakterisiert durch seine

<sup>12)</sup> Skita, B. **53**, 1752 [1920]; **55**, 144 [1922].

<sup>13)</sup> J. von Braun u. Mitarbb., B. **59**, 2004 [1926].

<sup>14)</sup> Vergl. auch A. Skita, B. **56**, 2234 [1923], Stereochemie trisubstituierter Cyclohexane.

Dinitrobenzoylverbindung vom Schmp. 132—133°. Wurde die Platinkatalyse des *symm. m*-Xylenols in schwach saurer Lösung ausgeführt, für welche nur die aus der Platinchlorwasserstoffsäure bei der Reduktion gebildete Salzsäure in Betracht kam, so entstand unter einer Wasserstoffaufnahme, welche der theoretischen ungefähr entsprach, hauptsächlich das 3.5-Dimethyl-cyclohexanol, das durch die 3.5-Dinitrobenzoyl-Verbindung vom Schmp. 77—78° charakterisiert wurde. Ein Kohlenwasserstoff entstand bei dieser Reaktion nicht.

Unter Verwendung von auf Kieselgur niedergeschlagenem Nickel wurde im Autoklaven bei 230° und 50 atü eine sehr rasche Wasserstoffaufnahme von weit mehr als der theoretischen Menge Wasserstoff beobachtet. Neben dem Kohlenwasserstoff 1.3-Dimethyl-cyclohexan war als Hauptprodukt das 3.5-Dimethyl-cyclohexanol entstanden, das die 3.5-Dinitrobenzoyl-Verbindung vom Schmp. 66—67° liefert, neben einer wesentlichen Menge des isomeren Alkohols vom Schmp. 39—40°, welche die Dinitrobenzoylverbindung 132—133° ergab.

Zur Vermeidung der Bildung des Kohlenwasserstoffs wurde die Nickelreduktion des *symm. m*-Xylenols unter Verwendung von Nickelkieselgur-Katalysator in ätherischer Lösung im Autoklaven bei 180° und 30 atü durchgeführt. Wasserstoff wurde etwas weniger als die theoretische Menge aufgenommen. Es hatte sich, wie erwartet, kein 1.3-Dimethyl-cyclohexan gebildet. Es entstand ein Alkoholgemisch, das sich über die 3.5-Dinitrobenzoyl-Verbindung nicht fraktioniert krystallisieren ließ, und daher nach der Chromsäureoxydation zu den Ketonen über die Oxime getrennt wurde. Neben dem 3.5-Dimethyl-cyclohexanol vom Schmp. 39—40° hatte sich auch hier in der Hauptmenge der stereomere Alkohol gebildet, dessen Dinitroverbindung Schmp. 76—77° zeigt.

Wir haben zunächst das *trans*-3.5-Dimethyl-cyclohexanon sowohl in saurer Lösung der Platinhydrierung bei 70° unterworfen und das Keton auch in feuchtem Äther gelöst und mit Natrium zum Alkohol reduziert. In beiden Fällen haben wir nur einen Alkohol erhalten, nämlich den, der sich durch seine 3.5-Dinitrobenzoyl-Verbindung vom Schmp. 66—67° charakterisieren läßt.

Das *cis*-3.5-Dimethyl-cyclohexanon gab bei der Platinhydrierung in saurer Lösung wie auch bei der Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther ein Gemisch zweier Alkohole, aus denen der eine in krystallisierbarer Form abgeschieden werden konnte. Dieses Carbinol vom Schmp. 399—400° war bei der Hydrierung in saurer Lösung in größerer Menge als bei der Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther entstanden; seine 3.5-Dinitrobenzoyl-Verbindung schmilzt bei 132—133°. Die 3.5-Dinitrobenzoyl-Verbindung, welche aus dem flüssigen Anteil entstand, schmolz bei 77—78° und ergab bei der Verseifung einen Alkohol, der bei 83—84°/17 mm siedete und bei 16° krystallin erstarrte.

Wie Tafel 2 zeigt, sind nach Bestimmung der Werte für Dichte und Brechungsindex drei stereomere 3.5-Dimethyl-cyclohexanole festgestellt, die sich durch die in der Tafel angegebenen physikalischen Konstanten voneinander unterscheiden.

Nachdem das Carbinol III vom *trans*-3.5-Dimethyl-cyclohexanol abgeleitet wurde und seine Entstehung sowohl in saurer, als auch in alkalischer

und neutraler Lösung als alleiniges Reduktionsprodukt festgestellt ist, ist diesem Alkohol auch die *trans*-Stellung der beiden Methylgruppen zuzusprechen. Wir stehen also vor der Tatsache, daß die extreme *cis*-Form, welche einer der beiden anderen Carbinole zukommen muß, kleinere Werte in Dichte und Brechungsindex als das Carbinol III besitzt. Damit steht aber fest, daß sich auch die 3.5-Dimethyl-cyclohexanole im Gegensatz zu der von Auwerschen Regel befinden, nach welcher die *cis*-Verbindungen höhere Werte als die *trans*-Verbindungen in Dichte und Brechungsindex zeigen.

Tafel 2.

	Stereoisomere 3.5-Dimethyl- cyclohexanole	Schmp.	Sdp. 17 mm	Verbren- nungs- wärme cal/g	Dipol	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	3.5-Dinitro- benzoyl- Verbindung Schmp.
I	3 <sup>c</sup> 5 <sup>c</sup> 1 <sup>c</sup>	39—40°	79—80°	9333	$1.31 \times 10^{-18}$	0.895	1.4513	132—133°
II	3 <sup>c</sup> 5 <sup>c</sup> 1 <sup>t</sup>	16°	83—84°	9220	$1.82 \times 10^{-18}$	0.898	1.4550	77—78°
III	3 <sup>c</sup> 5 <sup>t</sup> 1 <sup>c</sup>	flüssig	84°	9147	$1.85 \times 10^{-18}$	0.905	1.4572	66—67°

Damit ist der Alkohol vom Schmp. 39—40°, den zuerst K. von Auwers und später J. von Braun in Händen hatten, als extreme *cis*-Form festgestellt; der Alkohol vom Schmp. 16°, den J. von Braun erwähnt, ist der, welcher die beiden Methylgruppen in *cis*- und die OH-Gruppe in *trans*-Stellung trägt. Der dritte Alkohol mit den beiden Methylgruppen in *trans*-Stellung ist das „Racemat“ der beiden optisch aktiven Alkohole, welche J. von Braun beschrieben hatte. Diese Substanz wurde, wenn auch nicht völlig rein, zum erstenmal von E. Knoevenagel als stark viscoses Öl erhalten. Von den früher festgestellten physikalischen Konstanten stimmen die von Auwers am besten mit den unsrigen überein.

### Beschreibung der Versuche.

I) Kernhydrierung des *symm.* *m*-Xylenols; Oxydation der stereoisomeren 3.5-Dimethyl-cyclohexanole; Isolierung der beiden Ketone.

Ein 16-proz. Nickel-Kieselgur-Katalysator wurde hergestellt, indem eine Lösung von 100 g Nickelnitrat in 2.5 l Wasser mit 100 g Kieselgur und unter ständigem Rühren bei 20° mit einer Lösung aus 40 g Soda versetzt wurde. Der Niederschlag wurde nach dem Filtrieren getrocknet und im Wasserstoffstrom bei 300° reduziert.

Es wurden 7 Ansätze aus je 24 g *symm.* *m*-Xylenol mit 30 g Nickel-Kieselgur-Katalysator im Rührautoklaven bei 50 atü und 230° hydriert; die Wasserstoffaufnahme kam nach 4.5—5 Stdn. zum Stillstand. Es wurden 15 l Wasserstoff aufgenommen, also mehr als die theoretische Menge (14.2 l).

Bei der gemeinsamen Aufarbeitung dieser Versuche wurde das Hydrierungsprodukt mit Äther aufgenommen, mit Natronlauge zur Entfernung etwa vorhandener kleiner Mengen unveränderten Xylenols ausgeschüttelt und über geglühter Pottasche getrocknet. Durch vielfaches fraktioniertes Destillieren wurden schließlich 76 g 1.3-Dimethyl-cyclohexan vom Sdp.<sub>760</sub> 120° und 50 g 3.5-Dimethyl-cyclohexanol-Gemisch vom Sdp.<sub>15</sub> 80—82°

erhalten. Der Kohlenwasserstoff, der als Rohprodukt mit Brom und Tetranitromethan noch positive Reaktion auf ungesättigte Verbindungen zeigte, wurde mit Nitriersäure gereinigt<sup>15)</sup>.

0.1458 g Sbst.: 0.4579 g CO<sub>2</sub>, 0.1873 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> (112.13). Ber. C 85.62, H 14.39. Gef. C 85.65, H 14.37.

$d_4^{20}$  0.770;  $n_D^{20}$  1.4255.

Das Carbinol begann beim Abkühlen zum Teil zu kristallisieren. Bei Zimmertemperatur blieb jedoch der größte Teil flüssig. Er wurde durch scharfes Absaugen auf Glasfritte vom kristallinen Teil getrennt. Es wurden so 10 g vom Schmp. 37° erhalten; flüssig blieben 39 g. Besser als die Überführung dieses flüssigen Anteils über die 3,5-Dinitrobenzoyl-Verbindungen zu einheitlich schmelzenden Substanzen gelang die weitere Zerlegung dieser stereomeren Alkohole auf dem von J. von Braun angegebenen Weg der Oxydation zu den Ketonen und die Trennung der Oxime<sup>16)</sup>.

20 g des flüssigen Carbinolgemisches wurden mit Beckmannscher Chromsäurelösung oxydiert, wobei nach Trocknen der Ketone in ätherischer Lösung über Chlorcalcium nach dem Destillieren 19 g eines Gemisches der beiden 3,5-Dimethyl-cyclohexanone vom Sdp.<sub>12</sub> 64—65° erhalten wurden.

Nach Vorschrift E. Knoevenagels<sup>17)</sup> wurden 18 g dieses Ketongemisches und 16 g (1.5 Mol.) salzsaures Hydroxylamin mit konz. Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und in alkoholisch wäßriger Lösung 4 Tage stehen gelassen. Das Oxim wurde nach der Destillation bei Sdp.<sub>13</sub> 95—120° durch mehrmaliges starkes Abkühlen und scharfes Absaugen auf Glasfritte zerlegt in 8 g eines kristallinen Anteils, der nach 2-maligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 74° schmolz und in 10.5 g eines flüssigen Oxims.

#### 1) 3<sup>c</sup>.5'-Dimethyl-cyclohexanon aus flüssigem Oxim.

Von dem flüssigen Oxim wurden nach nochmaliger Reinigung durch Destillation bei Sdp.<sub>14</sub> 116—118° 9.5 g mit überschüssiger konz. Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Es gingen 7 g 3,5-Dimethyl-cyclohexanol vom Sdp.<sub>15</sub> 64° über. Durch die Reinigung über das Semicarbazon vom Schmp. 193—194° wurde das 3<sup>c</sup>.5'-Dimethyl-cyclohexanon rein erhalten.

0.1539 g Sbst.: 0.4301 g CO<sub>2</sub>, 0.1584 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O (126.11). Ber. C 76.12, H 11.19. Gef. C 76.22, H 11.52.

$d_4^{20}$  0.897;  $n_D^{20}$  1.4466.

#### 2) 3<sup>c</sup>.5<sup>c</sup>-Dimethyl-cyclohexanon aus festem Oxim.

Aus 8 g festem Oxim vom Schmp. 74° wurde durch Zufügen überschüssiger konz. Salzsäure und Wasserdampfdestillation 6 g eines Ketons vom Sdp.<sub>16</sub> 65.5—66° isoliert. Das 3<sup>c</sup>.5<sup>c</sup>-Dimethyl-cyclohexanon wurde noch über das Semicarbazon vom Schmp. 202—203° gereinigt und zeigt dann den Sdp.<sub>18</sub> 66.5°.

0.2545 g Sbst.: 0.7105 g CO<sub>2</sub>, 0.2526 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O (126.11). Ber. C 76.12, H 11.19. Gef. C 76.14, H 11.11.

$d_4^{20}$  0.890;  $n_D^{20}$  1.4421.

<sup>15)</sup> A. Skita u. A. Schneck, B. **55**, 146 [1922].

<sup>16)</sup> B. **59**, 1919 [1926]; **60**, 2438 [1927]; vergl. auch v. Auwers, A. **410**, 278 [1915].

<sup>17)</sup> A. **297**, 165 [1897].

II) 3<sup>c</sup>.5'-Dimethyl-cyclohexanol-(1<sup>c</sup>) aus 3<sup>c</sup>.5'-Dimethyl-cyclohexanon.

1) Reduktion in alkalischer Lösung: 4.8 g 3<sup>c</sup>.5'-Dimethyl-cyclohexanon wurden in 80 ccm Äther gelöst, mit 9 g Natrium versetzt und innerhalb von 4 Stdn. tropfenweise Wasser zugefügt, bis sich das Natrium umgesetzt hatte. Die Natronlauge wurde abgetrennt, die ätherische Lösung über Pottasche getrocknet und der Äther-Rest fraktioniert destilliert. Bei der Destillation des Carbinols wurden 4.1 g vom Sdp.<sub>15</sub> 82° erhalten. Eine Probe auf Keton mit Semicarbazidacetat verlief negativ.

Bei der Veresterung<sup>18)</sup> mit 3.5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridinlösung wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, das bei 65—66° schmolz und diesen Schmp. bei wiederholtem Umlösen aus Benzol nur wenig änderte. Aus 4 g Carbinol wurden schließlich 7 g reiner Ester vom Schmp. 66.5—67° erhalten.

0.1358 g Sbst.: 0.2777 g CO<sub>2</sub>, 0.0694 g H<sub>2</sub>O. — 0.1127 g Sbst.: 8.7 ccm N (22°, 753 mm).  
C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 55.87, H 5.63, N 8.7. Gef. C 55.77, H 5.72, N 8.85.

Die Verseifung der 3.5-Dinitrobenzoyl-Verbindung erfolgte mit methylalkoholisch-wässriger Natronlauge<sup>19)</sup>. Es war eine mehrfache Destillation des so erhaltenen Carbinols erforderlich, da mitunter kleine Mengen Methylalkohol der Substanz hartnäckig anhafteten. Ausb. 2.6 g 3<sup>c</sup>.5'-Dimethyl-cyclohexanol vom Sdp.<sub>17</sub> 84.0°.

0.1348 g Sbst.: 0.3714 g CO<sub>2</sub>, 0.1548 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O (128.13). Ber. C 74.92, H 12.59. Gef. C 75.15, H 12.85.  
 $d_4^{20}$  0.905;  $n_D^{20}$  1.4572.

Bei der Destillation des Reaktionsproduktes des *trans*-Dimethylcyclohexanons in alkalischer Lösung hinterblieben nach dem Abdestillieren des Carbinols etwa 0.5 g einer krystallinen Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 140—141° schmolz. Diese Substanz zeigte bei der Analyse die Werte des 1.1'-Dioxy-3<sup>c</sup>.5'; 3<sup>c</sup>.5'-tetramethyl-dodekahydrophenyls.

2.171 mg Sbst.: 6.030 mg CO<sub>2</sub>, 2.320 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (254.24). Ber. C 75.52, H 11.89. Gef. C 75.75, H 11.96.

2) Reduktion in saurer Lösung: 5 g 3<sup>c</sup>.5'-Dimethyl-cyclohexanon wurden in 70 ccm Eisessig gelöst und mit einem Katalysatoremischung von 100 ccm 1-proz. Platinkolloid, 5 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure und 10 ccm Gummi-arabicum-Lösung bei 70° und 3.5 atü hydriert. Die Wasserstoffaufnahme, welche nach 20 Min. beendet war, betrug 1.4 l (ber. 0.95 l).

Das Hydriergemisch wurde einer alkalischen Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat ausgeäthert und die ätherische Lösung über Pottasche getrocknet. Das 3<sup>c</sup>.5'-Dimethyl-cyclohexanol-(1<sup>c</sup>) wurde bei der Destillation bei Sdp.<sub>17</sub> 81—83° in einer Menge von 4.6 g erhalten. Die Behandlung mit 3.5-Dinitrobenzoylchlorid lieferte ein Rohprodukt vom Schmp. 65—67°, das bei wiederholtem Krystallisieren aus Benzol den konstanten Schmp. 66—67° zeigte. Es gab keine Depression mit der Dinitrobenzoylverbindung aus dem durch alkalische Reduktion des *trans*-Ketons entstandenen Alkohol. Die Verseifung lieferte 2.5 g 3<sup>c</sup>.5'-Dimethyl-cyclohexa-

<sup>18)</sup> A. Schmelzer, Dissertat. Marburg 1920; W. Faust, Dissertat. Hannover 1931; Skita u. Faust, B. **64**, 2864 [1931].

<sup>19)</sup> Skita u. Faust, B. **64**, 2858 [1931].

nol-(1<sup>c</sup>) vom Sdp.<sub>18</sub> 65—66°. Bei der Rückverwandlung des Carbinols in die Dinitrobenzoylverbindung wurde der Ester vom Schmp. 66—67° erhalten. Von dem Alkohol wurden noch Dichte und Brechungsindex bestimmt:

$$d_4^{20} 0.904; n_D^{20} 1.4570.$$

### III) 3<sup>c</sup>.5<sup>c</sup>-Dimethyl-cyclohexanol-(1<sup>c</sup>).

1) Katalytische Hydrierung des 3<sup>c</sup>.5<sup>c</sup>-Dimethyl-cyclohexanons in saurer Lösung: 5.1 g *cis*-Keton vom Sdp.<sub>18</sub> 66.5° nahmen, in 70 ccm Eisessig gelöst, in Gegenwart eines Gemisches von 100 ccm 1-proz. Platinkolloid, 4 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure und 10 ccm 10-proz. Gummi-arabicum-Lösung bei 70° und 4 atü in 15 Min. 1.3 l Wasserstoff (ber. 0.97 l) auf. Die bereits beschriebene Aufarbeitung lieferte 4.7 g eines Alkohols vom Sdp.<sub>17</sub> 78.5—81°. Nach der Entfernung der letzten Spuren Äther erstarrte der Alkohol vollständig zu einer krystallinen Masse vom Schmp. 38—40°. Die aus diesem Alkohol hergestellte 3.5-Dinitrobenzoyl-Verbindung wurde aus Benzol bis zu dem konstanten Schmp. 132—133° öfters unkristallisiert. Dieser Ester gab bei der Verseifung 1.6 g 3<sup>c</sup>.5<sup>c</sup>-Dimethyl-cyclohexanol-(1<sup>c</sup>) vom Sdp.<sub>17</sub> 79—80° und Schmp. 39—40°. Dieser Alkohol sowie auch dessen 3.5-Dinitrobenzoyl-Verbindung zeigten mit dem über die Dinitroverbindung gereinigten, aus der Hydrierung des Xylenols mit Platin gewonnenen Alkohol und dessen Dinitrobenzoylverbindung keine Schmelzpunktserniedrigungen. Die Dichte des Alkohols  $d_4^{20}$  betrug 0.895, der Brechungsindex  $n_D^{20}$  1.4513.

Die aus der Mutterlauge der Dinitrobenzoylverbindung krystallisierten Rohprodukte wurden nach der Verseifung zu dem Alkoholgemisch, wie vorher beschrieben, zu dem Keton oxydiert, das mit einer neuen Portion zur Herstellung von weiteren Mengen dieses Alkohols verwendet wurde.

2) Katalytische Hydrierung des *symm. m*-Xylenols in saurer Lösung bei 70°: 12.2 g *symm. m*-Xylenol ( $\frac{1}{10}$  Mol.) in 150 ccm Eisessig wurden zu einem Gemisch von 100 ccm 1-proz. Platinkolloid, 15 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure und 25 ccm 10-proz. Lösung von Gummi-arabicum gegeben und bei 70° und 3.5 atü hydriert. Die Hydrierung war nach Aufnahme von 8.0 l (ber. 7.2 l) Wasserstoff nach  $1\frac{3}{4}$  Stdn. beendet.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde stark alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destilliert und das Destillat nach Aussalzen mit Kochsalz ausgeäthert. Nachdem die ätherische Lösung über Pottasche getrocknet worden war, wurde der Äther — wie immer unter Anwendung einer Kolonne — abdestilliert. Die fraktionierte Destillation ergab schließlich 3.5 g 1.3-Dimethyl-cyclohexanol vom Sdp.<sub>750</sub> 118.5—119.5°.

$$0.1464 \text{ g Subst.} : 0.4587 \text{ g CO}_2, 0.1873 \text{ g H}_2\text{O}.$$

$$\text{C}_8\text{H}_{16} (112.13). \text{ Ber. C } 85.62, \text{ H } 14.3. \text{ Gef. C } 85.5, \text{ H } 14.3.$$

$$d_4^{20} 0.772; n_D^{20} 1.4250.$$

Außerdem wurden 4 g 3.5-Dimethyl-cyclohexanol vom Sdp.<sub>13</sub> 74—75° erhalten. Zur Vermehrung der Substanzmenge wurde die Xylenolhydrierung mit geringeren Mengen Säure wiederholt und auch bei geringerer Temperatur ausgeführt, um die Menge des Kohlenwasserstoffes einzu-

schränken. Der Alkohol wurde in die 3.5-Dinitrobenzoyl-Verbindung überführt, welche aus Benzol bis zum Schmp. 132—133° umkrystallisiert wurde.

0.1201 g Sbst.: 0.2453 g CO<sub>2</sub>, 0.0625 g H<sub>2</sub>O. — 0.1203 g Sbst.: 9.0 ccm N (19°, 760 mm).  
C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (322.16). Ber. C 55.87, H 5.63, N 8.70. Gef. C 55.7, H 5.8, N 8.8.

Die Verseifung des Esters vom Schmp. 132—133° (10 g) ergab 3.6 g 3<sup>c</sup>.5<sup>c</sup>-Dimethyl-cyclohexanol-(1<sup>c</sup>) vom Sdp.<sub>17</sub> 79—80° und dem Schmp. 39°.

0.1814 g Sbst.: 0.4975 g CO<sub>2</sub>, 0.2071 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O (128.13). Ber. C 74.92, H 12.59. Gef. C 74.80, H 12.77.

$d_4^{20}$  0.895;  $n_D^{20}$  1.4514.

Bei der Rückverwandlung einer Probe dieses Alkohols in die Dinitrobenzoylverbindung wurde der Schmp. 133—134° beobachtet.

Aus den Mutterlaugen der zuerst erwähnten Dinitrobenzoylverbindung wurden noch 4 g der 3.5-Dinitrobenzoyl-Verbindung vom Schmp. 76—78° erhalten. Durch Verseifung dieses Esters wurden 1.4 g 3<sup>c</sup>.5<sup>c</sup>-Dimethyl-cyclohexanol-(1<sup>c</sup>) vom Sdp.<sub>17</sub> 83—85° erhalten.

0.1898 g Sbst.: 0.5213 g CO<sub>2</sub>, 0.2130 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O (128.13). Ber. C 74.92, H 12.59. Gef. C 74.91, H 12.56.

$d_4^{20}$  0.897;  $n_D^{20}$  1.4554.

Aus sämtlichen Mutterlaugen der 3.5-Dinitrobenzoyl-Verbindungen wurde ein unentwirrbares Gemisch vom Schmp. 70—95° erhalten, das verseift und zu dem Ketongemisch oxydiert und zur Herstellung weiterer Mengen dieses Alkohols verwendet wurde.

3) Hydrierung des *symm. m*-Xylenols in ätherischer Lösung bei 180° mit einem Nickelkieselgur-Katalysator: 25 g *symm. m*-Xylenol wurden in 200 ccm Äther gelöst und mit 30 g Nickelkieselgur-Katalysator bei 180° und einem Anfangsdruck von 30 atü der Hydrierung im Rührautoklaven unterworfen, die nach ungefähr 5 Stdn. zum Stillstand kam. Es wurden 14 l Wasserstoff aufgenommen (ber. 15 l). Die Aufarbeitung zeigte, daß kein Kohlenwasserstoff entstanden war, sondern es wurde bloß 3.5-Dimethyl-cyclohexanol vom Sdp. 80—86° erhalten. Aus etwa 20 g 3.5-Dimethyl-cyclohexanol-Gemisch, welche über die Dinitrobenzoylverbindung gereinigt wurden, konnten jedoch nur 3.2 g reiner Substanz vom Schmp. 133—134° erhalten werden, welche mit den Dinitrobenzoylverbindungen gleichen Schmelzpunktes, die nach den vorbeschriebenen Verfahren erhalten worden waren, keine Schmelzpunktsdepression ergab.

0.1225 g Sbst.: 0.2515 g CO<sub>2</sub>, 0.0640 g H<sub>2</sub>O. — 0.1218 g Sbst.: 9.2 ccm N (18°, 750 mm).  
C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (322.16). Ber. C 55.87, H 5.63, N 8.70. Gef. C 55.99, H 5.85, N 8.7.

Die nicht zerlegbaren Anteile der 3.5-Dinitrobenzoyl-Verbindung wurden nach der Verseifung und Oxydation zum Keton über das Oxim getrennt, wobei in ungefähr gleichen Mengen von etwa je 10 g flüssiges Oxim und krystallisiertes Oxim vom Schmp. 74° erhalten wurden, welche wieder in die Alkohole umgewandelt werden konnten.

#### IV) 3<sup>c</sup>.5<sup>c</sup>-Dimethyl-cyclohexanol-(1<sup>c</sup>) aus 3<sup>c</sup>.5<sup>c</sup>-Dimethyl-cyclohexanon und aus *symm. m*-Xylenol.

1) Alkalische Reduktion des 3<sup>c</sup>.5<sup>c</sup>-Dimethyl-cyclohexanons: 7.3 g des in der beschriebenen Weise dargestellten 3<sup>c</sup>.5<sup>c</sup>-Dimethyl-cyclohexanons wurden in 150 ccm Äther gelöst mit 15 g Natrium versetzt, worauf die bis zur vollständigen Lösung des Natriums erforderliche Wassermenge tropfen-

weise innerhalb von 8 Stdn. zugefügt wurde. Bei der bereits beschriebenen Aufarbeitung wurden 6 g 3<sup>c</sup>.5<sup>c</sup>-Dimethyl-cyclohexanol-(1<sup>c</sup>) vom Sdp.<sub>17</sub> 83.5<sup>o</sup> bis 85<sup>o</sup> erhalten, die bei der Verwandlung in die 3.5-Dinitrobenzoyl-Verbindung 12 g eines Rohproduktes vom Schmp. 70—74<sup>o</sup> ergaben. Durch häufiges Krystallisieren aus Benzol konnten daraus 6,8 g vom konstanten Schmp. 77—78<sup>o</sup> erhalten werden, die mit dem entspr. Ester des durch Hydrierung von *symm. m*-Xylenol erhaltenen 3<sup>c</sup>.5<sup>c</sup>-Dimethyl-cyclohexanol-(1<sup>c</sup>) vom Schmp. 77—78<sup>o</sup> keine Depression zeigten. Durch die übliche Verseifung des Esters wurden 2,5 g 3<sup>c</sup>.5<sup>c</sup>-Dimethyl-cyclohexanol-(1<sup>c</sup>) vom Sdp.<sub>18</sub> 84—85<sup>o</sup> erhalten.

0.1064 g Sbst.: 0.2925 g CO<sub>2</sub>, 0.1204 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O (128.13). Ber. C 74.92, H 12.59. Gef. C 74.97, H 12.66.

$d_4^{20}$  0.898;  $n_D^{20}$  1.4550.

Bei dieser Reduktion wurde außer obigem Alkohol noch eine zweite Substanz in kleiner Menge (0.7 g) gewonnen, die nach der Destillation des Alkohols krystallisiert zurückblieb und nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmp. 140—141<sup>o</sup> zeigte.

0.1134 g Sbst.: 0.3153 g CO<sub>2</sub>, 0.1219 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (254.24). Ber. C 75.52, H 11.89. Gef. C 75.8, H 11.9.

2) Kernhydrierung des *symm. m*-Xylenols ohne Säurezusatz bei 18<sup>o</sup>: In drei Versuchen wurden je 12.2 g *symm. m*-Xylenol in 120 ccm Alkohol gelöst und mit einem Katalysatoremischung von 100 ccm 1-proz. Platinkolloid und 10 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure sowie 10 ccm 10-proz. Gummi-arabicum-Lösung bei 3.5 atü bei Zimmertemperatur hydriert. Die Hydrierung war in 4—5 Stdn. nach Aufnahme von 6.5 l Wasserstoff (ber. 7.2 l) beendet. Bei der bereits beschriebenen Aufarbeitung der Xylenolhydrierung zeigte sich in diesem Fall, daß kein Kohlenwasserstoff entstanden war. Die Menge des gewonnenen Alkohols vom Sdp.<sub>12</sub> 76—77<sup>o</sup> betrug 20 g, die über die 3.5-Dinitrobenzoyl-Verbindung wie bereits beschrieben zerlegt wurde. Das Rohprodukt (41 g vom Schmp.-Intervall 60—90<sup>o</sup>) lieferte nach häufigem Umkrystallisieren aus Benzol 8 g eines konstant schmelzenden Stoffes vom Schmp. 75—78<sup>o</sup>. Zur Entfernung von Spuren von 3.5-Dinitrobenzoesäure wurde der Ester mit Natronlauge verrieben, worauf er nach neuerlicher Krystallisation aus Benzol bei 77—78<sup>o</sup> schmolz.

0.1201 g Sbst.: 0.2464 g CO<sub>2</sub>, 0.0638 g H<sub>2</sub>O. -- 0.1157 g Sbst.: 8.8 ccm N (18<sup>o</sup>, 768 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (322.16). Ber. C 55.87, H 5.63, N 8.70. Gef. C 55.95, H 5.9, N 9.0.

Durch Verseifung wurden daraus 2.8 g 3<sup>c</sup>.5<sup>c</sup>-Dimethyl-cyclohexanol-(1<sup>c</sup>) vom Sdp.<sub>18</sub> 85<sup>o</sup> erhalten. Die Dinitrobenzoylverbindung zeigte, mit den Dinitrobenzoylverbindungen gleichen Schmelzpunktes gemischt, welche durch die alkalische Reduktion des *cis*-Ketons hergestellt worden waren, keine Schmelzpunktsdepression. Der Alkohol hatte die Konstanten:  $d_4^{20}$  0.899,  $n_D^{20}$  1.4548. Bei der Rückverwandlung einer Probe dieses Carbinols wurde derselbe Ester vom unveränderten Schmp. 77—78<sup>o</sup> erhalten.

Die in den Mutterlaugen enthaltenen Ester der 3.5-Dinitrobenzoesäure wurden zusammen verseift, das Alkoholgemisch zu den Ketonen oxydiert und diese zu neuer Umwandlung in die reinen Alkohole über das feste und flüssige Oxim getrennt.

## V) Über die Verbrennungswärmen der 3.5-Dimethyl-cyclohexanole.

Die Bestimmung der Verbrennungswärme wurde in derselben Weise wie vor einiger Zeit<sup>20)</sup> bei den Methylcyclohexanolen in einer V<sub>2</sub>A-Stahlbombe nach W. A. Roth<sup>21)</sup> durchgeführt, deren Wasserwert sich aus einer Reihe von Bestimmungen zu 2797.3 cal/g errechnete. Um die Verbrennung des 3<sup>c</sup>.5<sup>c</sup>-Dimethyl-cyclohexanols-(1<sup>c</sup>) vom Schmp. 39—40<sup>o</sup> in flüssigem Zustand zu ermöglichen, haben wir seine Krystallisationsfreudigkeit durch Zusatz einer kleinen Menge 3<sup>c</sup>.5<sup>c</sup>-Dimethyl-cyclohexanols-(1<sup>c</sup>) herabgesetzt, dessen Verbrennungswärme, wie die Tafel 3 zeigt, mit 9147 cal/g bestimmt war. Auf 1.2127 g 3<sup>c</sup>.5<sup>c</sup>-Dimethyl-cyclohexanol-(1<sup>c</sup>) wurden 0.1975 g 3<sup>c</sup>.5<sup>c</sup>-Dimethyl-cyclohexanol-(1<sup>c</sup>) zugesetzt, wonach das Gemisch flüssig blieb. Die Alkohole wurden in Gelatine kapseln verbrannt, deren mittlerer Verbrennungswert aus 4 Bestimmungen (4398, 4378, 4413, 4394) 4396 cal/g betrug.

Tafel 3. Werte bei der Bestimmung der spezif. Verbrennungswärmen der 3.5-Dimethyl-cyclohexanole.

	3.5-Dimethyl-cyclohexanole		g	Temp.-Erhöhung	Korr.	cal	Korr.	Verbrenn.-Wärme cal/g	Mittel
I	3 <sup>c</sup> .5 <sup>c</sup> .1 <sup>c</sup>	1	0.2981	1.391	1.398	3911	2783	9336	9333
		2	0.2953	1.375	1.380	3811	2750	9313	
		3	0.2936	1.381	1.385	3874	2745	9349	
II	3 <sup>c</sup> .5 <sup>c</sup> .1 <sup>c</sup>	1	0.3524	1.388	1.391	3891	3244	9205	9220
		2	0.3500	1.376	1.381	3863	3223	9209	
		3	0.3564	1.368	1.374	3844	3203	9247	
III	3 <sup>c</sup> .5 <sup>c</sup> .1 <sup>c</sup>	1	0.3382	1.321	1.327	3.712	3098	9160	9174
		2	0.3415	1.348	1.350	3.776	3118	9130	
		3	0.3448	1.362	1.366	3.812	3155	9150	

## 195. Ludwig Stöhr: Über die Herstellung von Allylmethylcarbinol.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien, Abteil. für d. Chemie d. Holzes.]

(Eingegangen am 27. April 1939.)

Im Verlaufe einer Arbeit waren wir gezwungen, größere Mengen Allylmethylcarbinol herzustellen. Dieses wurde seinerzeit von Wagner und Kuschineff<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Allyljodid und Acetaldehyd auf Zink erhalten. Die Ausbeuten dieser Methode waren jedoch außerordentlich unbefriedigend. Daher versuchte Pariseille<sup>2)</sup> auf andere Weise zu dem Stoff zu gelangen. Er ließ zu 1 Mol. Magnesium in feinen Spänen äquimolekulare Mengen Allylbromid und Acetaldehyd tropfen.

<sup>20)</sup> Skita u. Faust, B. **64**, 2892 [1931].

<sup>21)</sup> Ztschr. angew. Chem. **34**, 86, 357 [1921].

<sup>1)</sup> B. **21**, 3350 [1888]; B. **27**, 2434 [1894].

<sup>2)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 710 [1912].