

WALTER HÜCKEL und RICHARD NEIDLEIN

1-Isopropyl-cyclohexanon-(2) und seine Reduktion

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 31. März 1958)

Als neues Darstellungsverfahren für das 1-Isopropyl-cyclohexanon-(2) wird der Weg vom 1-Isopropyl-cyclohexen-(1) über dessen Epoxyd, das durch Magnesiumbromid-ätherat zum Keton umgelagert wird, beschrieben. Für verschiedene Verfahren zur Reduktion des Ketons wird das Mengenverhältnis der beiden *cis-trans*-isomeren 1-Isopropyl-cyclohexanole-(2) ermittelt.

Das 1-Isopropyl-cyclohexanon-(2) ist bisher nur von G. VAVON und A. CALLIER¹⁾ aus Isopropylbenzol durch Nitrierung, Reduktion der *o*-Nitroverbindung zum Amin, dessen Verköchen mit salpetriger Säure zum Phenol, Hydrierung des *o*-Isopropylphenols und Oxydation des hydroaromatischen Alkohols erhalten worden. Dieser lange Weg wird noch dadurch erschwert, daß bei der Nitrierung infolge sterischer Hinderung die Bildung der *o*-Verbindung stark benachteiligt ist. Die Ausbeute daran ist sogar noch niedriger, als in der Literatur angegeben wird²⁾, weil die an ihr stark angereicherte erste Fraktion auch noch die seitenkettennitrierte tertiäre Nitroverbindung enthält, deren Menge bisher dem *o*-Nitro-isopropylbenzol zugeschlagen worden ist. Die darüber mit ganz anderer Zielsetzung in Gemeinschaft mit Herrn Lebensmittelchemiker R. WEHRUNG²⁾ gemachten Erfahrungen sollen demnächst in anderem Zusammenhang veröffentlicht werden.

Da wir für unsere Arbeiten über die Solvolyse größere Mengen 1-Isopropyl-cyclohexanon-(2) benötigten, haben wir einen anderen Weg eingeschlagen. Das heute durch Alkylierung von Phenol mit Propen technisch zugängliche *o*-Isopropylphenol³⁾ stand uns zu Beginn der Arbeit nicht zur Verfügung. Deshalb wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das der von P. BEDOS⁴⁾ beschriebenen Umlagerung des Cyclohexenoxys zu Cyclopentylformaldehyd nachgebildet ist.

Aus Cyclohexanon entsteht durch Grignardierung mit Isopropylmagnesiumbromid das 1-Isopropyl-cyclohexanol-(1)⁵⁾ neben Kohlenwasserstoff in einer Ausbeute (auf Cyclohexanon bezogen) von 26 % bei Anwendung molarer Mengen, 37 % bei 1.5fachem Überschuß von Isopropylbromid. Durch anschließende Abspaltung von Wasser bei Gegenwart von etwas Jod⁶⁾ wird in 60 % Ausbeute das 1-Isopropyl-cyclohexen erhalten; dieses wird am vorteilhaftesten mit Phthalmonpersäure zum 1-Isopropyl-cyclohexenoxyd oxydiert. Dessen Umlagerung mit Magnesiumbromid-ätherat⁴⁾ gibt 1-Isopropyl-cyclohexanon-(2) mit 33 % Ausbeute.

1) Bull. Soc. chim. France [4] 41, 357 [1927].

2) R. WEHRUNG, Dissertat. Univ. Tübingen 1958.

3) R. STROH, R. SEYDEL und W. HAHN, Angew. Chem. 69, 699 [1957].

4) C. R. heb. Séances Acad. Sci. 189, 255 [1929].

5) Liebigs Ann. Chem. 387, 223 [1912].

6) Vgl. P. D. BARTLETT und R. H. ROSENWALD, J. Amer. chem. Soc. 56, 1990 [1934].

Nach Abschluß dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von S. M. NAQVI, J. P. HORWITZ und R. FILLER⁷⁾, die Cyclohexenoxyd, 1-Methyl- und 1-Äthyl-cyclohexenoxyd nach BEDOS umgelagert haben. Bei einer etwas anderen Arbeitsweise erhielten sie neben dem Sechsringketon auch Carbonylverbindungen mit Fünfring; nur die Umlagerung des Äthyl-cyclohexenoxyds bei 60° gab, anders als bei 0°, anscheinend ausschließlich 1-Äthyl-cyclohexanon-(2). Wir fanden bei unserer, in siedendem Benzol durchgeführten Isomerisierung keine nennenswerten Mengen einer anderen Carbonylverbindung neben dem 1-Isopropyl-cyclohexanon-(2).

Die Reduktion von 1-Isopropyl-cyclohexanon-(2) nach verschiedenen Verfahren lieferte die stereoisomeren Alkohole in folgendem Verhältnis, das durch Analyse mittels des Schmelzpunktsdiagramms der *p*-Nitrobenzoate ermittelt wurde⁸⁾:

Reduktionsverfahren	% <i>cis</i>	% <i>trans</i>
1. Platinmohr in Eisessig	89	11
2. Natrium und Alkohol	21.5	78.5
3. Aluminiumisopropylat	86	14
4. a) LiAlH ₄ RIEDEL-DE HAËN, Ampullen; +20°	46; 52	54; 48
b) LiAlH ₄ RIEDEL-DE HAËN, Ampullen; -60°	34	66
5. a) LiAlH ₄ MERCK, Pulver; +20°	43	57
b) LiAlH ₄ MERCK, Pulver; -20°	39	61
c) LiAlH ₄ MERCK, Pulver; -60°	31	69

Das mit Aluminiumisopropylat eingestellte Gleichgewicht der Isomeren liegt bei 31 % *cis*- und 69 % *trans*-, also wesentlich weiter auf der Seite des *cis*-Isomeren als beim 1-Methyl-cyclohexanol-(2) (17 % *cis*-)⁸⁾. Die bis zur praktischen Erreichung des Gleichgewichts erforderliche Zeit ist erheblich größer als dort. Beim 1-Isopropyl-cyclopentanol-(2) überwiegt im Gleichgewicht das *trans*-Isomere mit 91 % sehr viel stärker⁹⁾.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen der Reduktion von Menthon und Iso-menthon unter den gleichen Bedingungen, so stellt man für das 1-Isopropyl-cyclohexanon-(2) folgendes fest:

1. Die katalytische Hydrierung verläuft sterisch einheitlicher.

2. Die Reduktion mit Natrium und Alkohol führt vom Menthon aus zu ungefähr 10 % in die Isomenthonreihe. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß diese 10 % fast nur Isomenthol sind, das Isopropyl und Hydroxyl in *trans*-Stellung trägt, also als *trans*-Konfiguration dem zu 65 % gebildeten Menthol zugerechnet werden muß, während 25 % Neomenthol als *cis*-Verbindung entstehen, besteht demgegenüber beim 1-Isopropyl-cyclohexanon-(2) kein nennenswerter Unterschied.

3. Aluminiumisopropylat gibt fast genau die gleiche Menge an *cis*-Isomerem wie beim Isomenthon, aber mehr als beim Menthon.

4. und 5. Die Reduktionen mit Lithiumaluminiumhydrid geben weniger ausgesprochene Unterschiede in den Mengen der Stereoisomeren als beim Menthon. Die beim Isomenthon recht ausgesprochene Stereospezifität zugunsten des *cis*-Isomeren besteht hier nicht.

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 79, 6283 [1957].

⁸⁾ Vgl. W. HÜCKEL und A. HUBELE, Liebigs Ann. Chem. 613, 27 [1958].

⁹⁾ W. HÜCKEL und G. NÄHER, Chem. Ber. 91, 792 [1958].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-Isopropyl-cyclohexanol-(1): Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es erforderlich, mit einem Überschuß (1.5 statt 1 Mol) der Grignard-Lösung zu arbeiten: 184 g *Isopropylbromid*, in 470 ccm Äther gelöst, wurden mit 37 g Magnesiumspänen zur Grignard-Lösung umgesetzt, dazu 98 g *Cyclohexanon*, durch Calciumchlorid von Cyclohexanol befreit, gegeben. Die Hydrolyse gab 29 g tertiären Alkohol, Sdp_{13} 76–77°, n_D^{20} 1.4635.

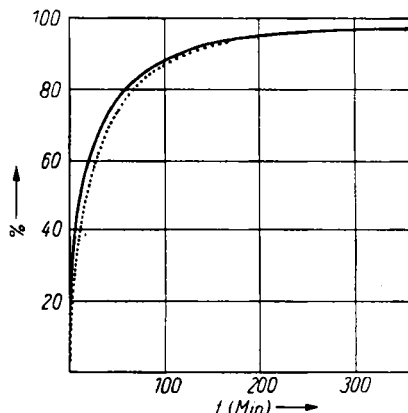
1-Isopropyl-cyclohexen-(1): 40 Min. langes Kochen von 35.0 g tertiärem Alkohol mit etwas Jod bei 120–125° ergab 21.0 g vom Sdp_{735} 152–153° (60% d. Th.), mit etwas Toluol-sulfonsäure bei 130–135° 20.0 g (57% d. Th.), mit Kaliumhydrogensulfat bei 125° 16.5 g (41% d. Th.). Nach mehrmaliger Destillation über Natrium zeigte der Kohlenwasserstoff folgende Konstanten: Sdp_{735} 152–153°; d_4^{20} 0.82352; n_D^{20} 1.45902; MR_D 41.24, ber. 41.09.

1.2-Oxido-1-isopropyl-cyclohexan

a) *Mit Benzopersäure*: 12.4 g *1-Isopropyl-cyclohexen-(1)* wurden mit 481 ccm einer 3-proz., vollkommen wasserfreien Benzopersäure in Chloroform (= 5% Überschuß) oxydiert. Die Oxydation verläuft ein wenig rascher als die von *1-Methyl-cyclohexen-(1)*. Das Reaktionsprodukt wurde mehrmals mit eiskalter 10-proz. Natronlauge, dann mit eiskaltem Wasser gewaschen, seine Lösung in Chloroform darauf *sofort* über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. destilliert. 10.9 g Oxyd (78% d. Th.), Sdp_{13} 62°. Nach mehrmaliger Destillation i. Vak. unter Vermeidung von Überhitzung (Badtemperatur nicht über 105°) besaß es folgende Konstanten, die sich von den von M. MOUSSERON¹⁰⁾ angegebenen merklich unterscheiden: Sdp_9 62–63.5°; d_4^{20} 0.92337; n_D^{20} 1.45201; MR_D 40.965, ber. 40.97. MOUSSERON: Sdp_9 67°; d_4^{20} 0.933; n_D^{20} 1.4575.

Die Geschwindigkeit der Oxydation wurde in folgender Weise bestimmt: 2.44 g (0.02 Mol) *Isopropylcyclohexen* wurden in einem 250-ccm-Meßkolben eingewogen; dieser wurde mit Toluol¹¹⁾ aufgefüllt, auf –10.9° abgekühlt und vorgekühltes Toluol bis zur Marke nachgefüllt. Eine Benzopersäurelösung in Toluol, von der 10 ccm (bei –10.9° abgemessen) nach Zugabe von 25 ccm *n* KJ und 10 ccm Eisessig 20 ccm *n*/₁₀ Thiosulfat verbrauchten, wurde ebenfalls auf –10.9° gekühlt. In einem konstant auf –10.9° gehaltenen Kältebad wurden 100 ccm der Lösung des Kohlenwasserstoffs zu 100 ccm der Benzopersäurelösung zufließen gelassen; als Beginn der Reaktion wurde der Zeitpunkt eingesetzt, in dem die Hälfte der Kohlenwasserstofflösung zugeflossen war. Zur Titration wurden jedesmal 10 ccm mit vorgekühlter Pipette entnommen, in die KJ-Eisessiglösung einfließen gelassen und titriert. Der Umschlag blau/farblos ist viel schärfer als bei Anwendung einer Chloroformlösung. In 15½ Stdn. waren 98% des Kohlenwasserstoffs oxydiert. Der Gehalt der Benzopersäurelösung nahm innerhalb von 17 Stdn. nur minimal, rund um 6% ab.

Die Abbildung gibt den zeitlichen Verlauf für *1-Isopropyl-cyclohexen* bei –10.9° und *1-Methyl-cyclohexen*¹¹⁾ bei –10.5° wieder.



Zeitlicher Verlauf der Oxydation mit Benzopersäure.

— 1-Isopropyl-cyclohexen-(1) bei –10.9°
 1-Methyl-cyclohexen-(1) bei –10.5°

¹⁰⁾ M. MOUSSERON und Mitarbb., Bull. Soc. chim. France [5] 13, 629 [1946].

¹¹⁾ Versuch von Dipl.-Chem. A. HUBELE.

b) *Mit Phthalmonopersäure*: Vorteilhafter ist die Oxydation mit Phthalmonopersäure¹²⁾, ungeachtet dessen, daß sie länger dauert; sie läßt sich nämlich in Äther durchführen, der bei niedrigerer Temperatur von dem Oxyd abdestilliert wird als Chloroform. 100.0 g 1-Isopropyl-cyclohexen wurden in 1430 ccm einer auf -12° gekühlten, 11.5-proz. Phthalmonopersäurelösung (10% Überschuß) unter kräftigem Rühren während 4 Stdn. eingetropt und 7 Tage bei 0° stehengelassen; dann waren nur noch 8.5% Phthalmonopersäure vorhanden. Die Aufarbeitung geschah wie üblich. Ausb. 100.5 g Oxyd (89% d. Th.).

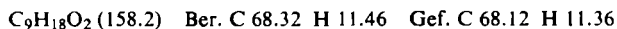
1-Isopropyl-(1.2)-cyclohexan-trans-diol

1. Durch Hydratation des Oxyds durch 1 stdg. Erwärmen mit 2 *n* H₂SO₄ auf dem Wasserbad, Extraktion mit Äther, Umkristallisieren aus Petroläther. Schmp. (korr.) 96.8–97.2°. Ausb. fast quantitativ.

2. Durch Oxydation von 1-Isopropyl-cyclohexen-(1) mit Perameisensäure. Zu einer Mischung aus 15.8 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd und 63.0 g 99-proz. Ameisensäure wurden während 1/2 Stde. 12.4 g 1-Isopropyl-cyclohexen-(1) unter Rühren eingetropt, wobei durch zeitweises Kühlen mit Eiswasser dafür gesorgt wurde, daß die Temperatur nicht über 45° stieg. Nach 12 stdg. Rühren bei 40° wurde aufgearbeitet: Das Reaktionsprodukt wurde in kleinen Anteilen zu 24 g 50-proz. Natronlauge gegeben, längere Zeit bei 45° gehalten und dann oftmals mit Äthylacetat extrahiert. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wurde mit Petroläther, Sdp. $50-70^{\circ}$, aufgenommen und kristallisierte dann: 2.5 g Diol vom Schmp. $96.5-97^{\circ}$ (20.4% d. Th.).

Das Diol ist mit dem aus dem Oxyd erhaltenen identisch (Misch-Schmp.), ebenso mit einem Diol, das auf folgendem Wege erhalten worden war: Isopropylbenzol wurde mit Natrium in flüssigem Ammoniak bei Gegenwart von Alkohol zu Isopropyl-cyclohexadien-(1.4), reduziert, dieses mit 1 Mol. Benzopersäure partiell oxydiert, das ungesättigte Oxyd hydratisiert und anschließend hydriert (Versuch von Herrn Apotheker B. GRAF).

Zur Analyse muß das Diol 1 Tag lang i. Vak. getrocknet werden.



Umlagerung des Isopropylcyclohexenoxyds zu 1-Isopropyl-cyclohexanon-(2)

Magnesiumbromid-ätherat wurde aus 25 g Magnesiumspänen, die sich unter 500 ccm wasserfreiem Äther befanden, durch langsames Zutropfen von 44 ccm Brom unter Rühren bereitet. Nach Abgießen von nicht umgesetztem Magnesium wurde das Ätherat durch Abkühlen auf -5° kristallin erhalten und nach Abgießen des Äthers in 500 ccm wasserfreiem Benzol gelöst. Zu dieser Lösung wurden sogleich 60.0 g Isopropylcyclohexenoxyd zugesetzt und unter lebhaftem Rühren 9 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nun wurde unter Kühlung mit Eis/Kochsalz-Mischung mit Eiswasser zersetzt, das sich ausscheidende Magnesiumhydroxyd in 20-proz. Schwefelsäure gelöst, die im Scheidetrichter abgetrennte benzolische Schicht mit angesäuertem Eiswasser gewaschen. Mit ihr wurden die mit Benzol/Äther-Gemisch gewonnenen Auszüge der wäßrigen Phase vereinigt, mit 10-proz. Hydrogencarbonatlösung gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Äther und Benzol wurden unter gewöhnlichem Druck an einer Kolonne abdestilliert, das Reaktionsprodukt wurde i. Vak. fraktioniert. Ausb. 20 g (33.3% d. Th.). d_4^{20} 0.92623, n_D^{20} 1.45727, M_{rD} 41.25, ber. 41.57. λ_{\max} 230 m μ , $\log \epsilon$ 2.09; 293 m μ , $\log \epsilon$ 1.288; λ_{\min} 255 m μ , $\log \epsilon$ 0.98. *Semicarbazon*: Schmp. $187-188^{\circ}$.

¹²⁾ Darstellung nach E. E. ROYALS und L. L. HARREL JR., J. Amer. chem. Soc. 77, 3406 [1955].

Reduktionen von 1-Isopropyl-cyclohexanon-(2)

1. *Mit Platinmohr in Eisessiglösung:* 16 g Keton in 140 ccm Eisessig nahmen mit 1.6 g Platinmohr nach WILLSTÄTTER in 10 Stdn. 2.5 l Wasserstoff auf (ber.: 2.55 l). Erhalten wurden 13.0 g vom Sdp.₉ 81–83°, Schmp. 37.5°. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 50–70°, besser als wäßriger Alkohol¹⁾) lieferte das reine *cis*-1-Isopropyl-cyclohexanol, Schmp. 50.2–50.5°.

2. *Mit Natrium und Alkohol:* 42.0 g Keton, in 650 ccm absol. Äthanol gelöst, wurden mit 50 g Natrium reduziert. Das in einer Menge von 33.5 g (80% d. Th.) anfallende Reaktionsprodukt, Sdp.₁₀ 87.5°, n_D^{20} 1.4682, kristallisierte bei –25° auch bei tagelangem Stehenlassen nicht. Der reine *trans*-Alkohol wurde daraus über das saure Succinat (besser als über das saure Phthalat¹⁾) gewonnen, das durch Erhitzen von 10 g mit 7.7 g Bernsteinsäure-anhydrid auf 125–130° während 4½ Stdn. erhalten wurde. Erst aus 70-proz. Essigsäure, dann aus 70-proz. Äthanol umkristallisiert, Schmp. 83°, rein aus einem Gemisch von 1 Tl. Benzol + 2 Tln. Petroläther (Sdp. 50–70°), Schmp. 84.7°. Daraus durch Verseifung 2.5 g reines *trans*-1-Isopropyl-cyclohexanol, Sdp.₁₂ 91°, Schmp. 64.4°.

3. *Mit Aluminiumisopropylat:* 32.5 g frisch dest. Aluminiumisopropylat und 125 g Isopropylalkohol wurden in einem mit Füllkörperkolonne und aufgesetztem, auf 75° gehaltenem Kühlfinger versehenen Kolben in einem 120° warmen Ölbad zum gelinden Sieden erhitzt. Dann wurden 10.0 g Keton, in 25 g Isopropylalkohol gelöst, im Laufe 1 Stde. zugetropft, worauf Aceton überzudestillieren begann. Nach 12 Stdn. war die Reaktion beendet, wie durch negativen Ausfall der Legalschen Probe festgestellt wurde. Die übliche Aufarbeitung gab 8.0 g (79% d. Th.) vom Sdp.₁₂ 82–84°, die nach einiger Zeit fast vollständig kristallisierten; im UV keine Absorption.

4. und 5. *Mit Lithiumaluminiumhydrid:* Reduziert wurden jedesmal 8.0 g Keton in 50 ccm Äther.

4. Lithiumaluminiumhydrid aus LiH- und AlBr₃-Ampullen der Firma Riedel-de Haën

a) +20°. Der Inhalt der AlBr₃-Ampulle wurde in 120 ccm wasserfreiem Äther gelöst, die Lösung zu dem in 20 ccm Äther suspendierten Inhalt der LiH-Ampulle gegeben und darauf 8 g Isopropylcyclohexanon in 50 ccm Äther während 45 Min. hinzugetropft. Aufgearbeitet wurde nach 8 stdg. Rühren und Aufbewahren über Nacht.

b) –60°. Zu der wie unter a) hergestellten, auf –60° gekühlten Lösung von LiAlH₄ wurde die vorgekühlte Lösung des Ketons gegeben und 4 Tage reagieren gelassen, danach ganz allmählich mit gesättigter Ammoniumchloridlösung zersetzt. Sdp.₁₄ 87.5–89°.

5. Lithiumaluminiumhydrid Merck, Pulver

a) +20°. 1.9 g LiAlH₄-Pulver wurden in 100 ccm Äther suspendiert und tropfenweise mit der Lösung des Ketons (8 g) versetzt. Sdp.₁₈ 84–89.5°.

b) –20°. Die vorgekühlte Lösung des Ketons wurde unter Umrühren während 4 Stdn. zugegeben; nach 14 Tagen wurde aufgearbeitet. Sdp.₁₃ 89–92°.

c) –60°. Wie unter b); es wurde schon nach 3 Tagen aufgearbeitet. Sdp.₁₂ 88–90°.

cis- und *trans*-Isopropylcyclohexanol: *cis*- Schmp. 50.2–50.5°; *trans*- 63.8–74.4°, beides in vollkommener Übereinstimmung mit G. VAVON und A. CALLIER¹⁾. Das *trans*-Isomere besitzt einen typischen, frischen Mentholgeruch, das *cis*-Isomere riecht dumpf, entfernt an Neomenthol, noch weniger an Neoisomenthol erinnernd, aber ohne jede Mentholnuance; der Geruch ähnelt auffallend dem des *trans*- α -Dekalols, Schmp. 49°, bei dem ebenfalls Hydroxyl und Nachbarsubstituent, in diesem Fall der ansetzende zweite Ring, sich in *cis*-Stellung befinden.

Derivate des cis- und des trans-1-Isopropyl-cyclohexanols-(2)

Die *p*-Nitrobenzoate wurden mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin bereitet; beim *cis*-Isomeren dauerte die Reaktion 5 Tage, beim *trans*-Isomeren war sie innerhalb eines Tages vollendet; das Reaktionsprodukt wurde einige Male aus Petroläther (Sdp. 50–70°) umkristallisiert.

cis-p-Nitrobenzoat, Schmp. 62.8–63.4°.

trans-p-Nitrobenzoat, Schmp. 68.6–69.0°.

$C_{16}H_{21}NO_4$ (291.3) Ber. N 4.81 Gef. N *cis* 4.76 *trans* 4.78

Die 3,5-Dinitro-benzoate wurden in Pyridin bei Wasserbadtemperatur in einer halben Stde. gebildet und einige Male aus Petroläther (Sdp. 50–70°) umkristallisiert.

cis-3,5-Dinitro-benzoat, Schmp. 111.6–112.1°.

trans-3,5-Dinitro-benzoat, Schmp. 134–134.5°.

$C_{18}H_{20}N_2O_6$ (336.3) Ber. N 8.33 Gef. N *cis* 8.26 *trans* 8.38

p-Toluolsulfonate: 1.0 g *cis*-1-Isopropyl-cyclohexanol-(2) wurde zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 1.33 g reinstem *p*-Toluolsulfochlorid in 2.8 g wasserfreiem Pyridin gegeben und 24 Tage bei 0° gehalten. Dann wurde in eisgekühlte 20-proz. Salzsäure gegossen, ausgeäthert, über Calciumchlorid getrocknet, der Äther i. Vak. abgesogen, in wenig Petroläther (Sdp. 50–70°) gelöst und bei –30° kristallisieren gelassen. Erhalten wurden 1.1 g, Schmp. nach nochmaligem Kristallisieren 70°. Der Ester ist zersetzlich.

0.75 g *trans*-1-Isopropyl-cyclohexanol-(2) wurden in 3.0 g wasserfreiem Pyridin gelöst, langsam mit 0.95 g reinstem *p*-Toluolsulfochlorid versetzt und 2 Tage bei 0° stehengelassen. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim *cis*-Ester. Schmp. 91.5°. Der Ester ist beständig.

$C_{16}H_{24}O_3S$ (296.4) Ber. S 10.82 Gef. S *cis* 10.72 *trans* 10.88

Schmelzdiagramm der p-Nitrobenzoate: Die abgewogenen Mengen der *p*-Nitrobenzoate wurden feinst verrieben, mit einigen Tropfen Äther versetzt, erneut verrieben und der Äther mit Spuren Feuchtigkeit i. Vak. entfernt. Bestimmt wurden Sinterpunkt (S), Meniskusbildung (M), die am schärfsten zu beobachten war⁸⁾, und Klarpunkt (K):

% <i>cis</i>	90.2	79.0	69.4	52.9	50.5	49.4	47.8	45.0	34.3	26.0	21.2	16.6	11.3	6.5
S	52.8°	43.4°	38.1°	37.2°	37.0°	37.8°	38.0°	39.8°	40.2°	46.0°	52.4°	55.6°	57.8°	61.4°
M	56.4°	50.3°	45.6°	39.8°	39.8°	40.1°	41.4°	44.2°	46.2°	54.8°	57.6°	59.4°	62.3°	64.0°
K	58.6°	55.6°	52.8°	45.2°	45.2°	45.8°	48.6°	50.3°	52.4°	59.4°	62.0°	62.6°	64.2°	66.0°

Die Brauchbarkeit der Analysenmethode wurde an künstlich hergestellten Gemischen von *cis*- und *trans*-1-Isopropyl-cyclohexanol-(2) erprobt. Die Abweichung betrug maximal 6%. Bei *cis*-reichen Gemischen ist sie größer (bis 6% *cis*-) als bei *trans*-reichen (bis 3% *cis*-), wohl deshalb, weil das *cis*-Isomere bei seiner geringen Veresterungsgeschwindigkeit nicht vollständig verestert worden ist.

Analyse der nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Gemische:

	1	2	3	4a	4b	5a	5b	5c
S	51.2°	51.5°	48.5°	37.0°	40.5°	38.2°	39.0°	41.5°
M	55.2°	57.2°	53.5°	40.2°	50.6°	45.5°	47.5°	52.0°
K	58.0°	61.2°	57.2°	44.7°	56.2°	51.7°	54.0°	57.7°
% <i>cis</i>	89	21.5	86	52	34	43	39	31

Umlagerung mit Aluminiumisopropylat: 3 g des Isomerengemisches a) 86% *cis*-; b) 90% *trans*-Gehalt wurden mit 3 g Aluminiumisopropylat in 30 g absol. Isopropylalkohol gelöst

und mit einigen Tropfen Aceton versetzt. Die Mischung wurde in einem mit Calciumchlorid-Rohr versehenen Kolben durch Erhitzen in einem auf 120° geheizten Ölbad unter Rückfluß in gelindem Sieden gehalten. Nach 984 Stdn. ergaben sich auf Grund des Schmelzpunktsdiagramms der *p*-Nitrobenzoate folgende Isomerenverhältnisse:

a) 43% *cis*; 57% *trans*.

b) 28.5% *cis*; 71.5% *trans*.

Nun wurde beide Reaktionsprodukte nochmals 624 Stdn. erhitzt, worauf beide dieselbe Zusammensetzung aufwiesen: Schmp. *p*-Nitrobenzoat: (S) 41.7°, (M) 52.0°, (K) 57.5° = 31% *cis*; 69% *trans*-1-Isopropyl-cyclohexanol-(2).

FRIEDHELM KORTE und KARL-HEINZ LÖHMER

α -Hydroxyalkyliden-lacton-Umlagerung, VIII¹⁾

Synthese und Umlagerung von α -Acyl- δ -thialactonen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 2. April 1958)

α -Acyl- δ -thialactone werden synthetisiert. Ihr Ring ist mesomeriestabilisiert, wie sich aus der Messung der UV-Spektren in Abhängigkeit von der Zeit und in Gegenwart von Basen ergibt. Bei ihrer Umlagerung entstehen 5,6-Dihydro-4H-thiapyran-carbonsäure-(3)-ester. Das freie Elektronenpaar der davon abgeleiteten Sulfoxyde ist nicht am mesomeren System beteiligt.

Kürzlich wurde gezeigt²⁾, daß die α -Hydroxyalkyliden-lacton-Umlagerung³⁾ auch auf γ -Thialactone übertragbar ist. Da sich Thialactone von Sauerstofflactonen durch ihre bedeutend größere Ringöffnungstendenz unterscheiden²⁾, wurde die Umlagerungsreaktion auch am δ -Thiavalerolacton (I) untersucht. Dabei sollten aus den α -Acyl- δ -thiavalerolactonen (IIa – c) die bisher unbekanntenen Dihydro-4H-thiapyran-Derivate (IIIa – c) entstehen.

Das δ -Thiavalerolacton (I) wurde aus der δ -Mercapto-valeriansäure hergestellt, die durch Addition von Thioessigsäure an Allylessigsäure und anschließende Verseifung der δ -Acetylmercapto-valeriansäure gewonnen wird; sie ist bei vermindertem Druck ohne Cyclisierung destillierbar⁴⁾.

Die Umsetzung von Lactonen mit CS₂ zu Thialactonen⁵⁾ eignet sich nur für stabile, also 5-gliedrige oder alkylierte 6-gliedrige Lactone. Zur Untersuchung der Ring-

1) VII. Mitteil.: F. KORTE, K. BÜCHEL und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. **90**, 2280 [1957].

2) F. KORTE und K. H. LÖHMER, Chem. Ber. **90**, 1290 [1957].

3) F. KORTE und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. **88**, 136 [1955].

4) B. HOLMBERG und E. SCHJANBERG, Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A **14**, Nr. 7, 22 [1940].

5) Dtsch. Bundes-Pat. 809 557, BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK [1950]; C. **1952**, 2257.