

OCH<sub>3</sub>- und N-CH<sub>3</sub>-Gruppen sind abwesend. Das IR-Spektrum (in CHCl<sub>3</sub>) zeigt OH-Banden bei 2.83 und 2.92  $\mu$  sowie eine CO-Bande bei 5.88  $\mu$ .

*Hydrojodid*: Zugespitzte flache Prismen aus Wasser, Schmp. 205–207° nach Sintern ab 193°.

*Perchlorat*: Nadelförmige Prismen aus Wasser, Schmp. 193–196° (Zers.) nach Sintern ab 188°.

*Thiocyanat*: Mikrokrist. Pulver aus Wasser, Schmp. 245–247°.

*Jodmethylat*: Nadelförmige Prismen aus Wasser, Schmp. 269° (Zers.).

---

## WALTER HÜCKEL und MOHAMED GAMAL EL-DINE IBRAHIM

### Die vier isomeren 1.4-Dimethyl-cyclohexanole-(2)

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 23. Juni 1958)

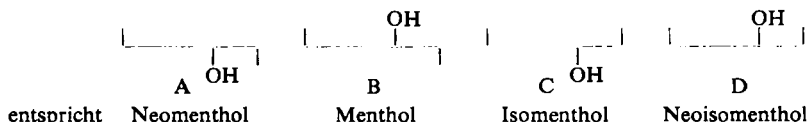
Durch Hydrierung von *as-p*-Xylenol mit Nickel unter Druck werden alle 4 isomeren hexahydrierten Xylenole, mit Platinmohr in Eisessig drei davon, aber in wesentlich anderem Mengenverhältnis erhalten, über die sauren Phthalate getrennt und durch Derivate charakterisiert. Durch Oxydation zu zwei Ketonen wird die paarweise Zugehörigkeit zur Reihe des *cis*- und des *trans*-1.4-Dimethyl-cyclohexans erkannt; über die beiden Ketoxime werden durch alkalische Reduktion zwei Amine erhalten, aus deren Umsetzung mit salpetriger Säure die konfigurative Stellung des Hydroxyls der Alkohole folgt. Eine der beiden früher von SKITA vorgenommenen Konfigurationszuordnungen wird als irrtümlich erwiesen.

Die Kenntnis der stereoisomeren 1.4-Dimethyl-cyclohexanole-(2) besitzt wegen der Vergleichsmöglichkeiten Interesse, welche diese mit den stereoisomeren Carvomentholen und Mentholen, dem 1-Methyl-cyclohexanol-(2) und -(3) in ihren Eigenschaften wie in ihren Reaktionsfähigkeiten bieten; insbesondere erscheint es dabei wichtig festzustellen, wie sich der Ersatz des stark raumerfüllenden Isopropyls durch das kleine Methyl auswirkt. Außerdem eröffnen sie einen Weg zur absoluten Konfigurationsbestimmung von *cis*- und *trans*-1.4-Dimethyl-cyclohexan.

---

*Anm. b. d. Korr.*: R. CORNUBERT und Mitarbb. haben kürzlich aus einem durch Synthese aus 1-Methyl-cyclohexanon-(3) gewonnenen 1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2) (Oxim, Schmp. 110°) zwei Alkohole erhalten; der eine ist mit dem Alkohol B der vorliegenden Arbeit identisch, der andere ziemlich reiner Alkohol A (Schmp. 22° statt 38°). Bull. Soc. chim. France [5] 1958, 845.

Die Konfigurationen der Isomeren lassen sich durch folgende Schemata wiedergeben:



Von diesen 4 möglichen Isomeren hat A. SKITA<sup>1)</sup> zwei beschrieben. Eines entsteht bei der katalytischen Hydrierung von *as-p*-Xylenol mit Platinkolloid in Eisessig-Salzsäure unter 3 Atm. Wasserstoffdruck; es wurde nur durch sein Phenylurethan vom Schmp. 113° charakterisiert. SKITA teilte ihm aus weiter unten zu erwähnenden Gründen die Konfiguration A zu. Durch Oxydation zum Keton (Oxim Schmp. 111°) und dessen Hydrierung in saurer Lösung wurde der gleiche Alkohol wieder erhalten. Die Reduktion des Ketons mit Natrium in feuchtem Äther lieferte ihm einen zweiten Alkohol mit einem Phenylurethan vom Schmp. 117°; er soll nach SKITA der Konfiguration B entsprechen.

Die jetzt vorliegende Kenntnis aller vier 1,4-Dimethyl-cyclohexanole-(2) ermöglicht eine sichere Konfigurationszuordnung. Dabei zeigt sich, daß in den beiden von SKITA erhaltenen Isomeren Hydroxyl und benachbartes Methyl in *trans*-Stellung zueinander stehen; das eine leitet sich vom *cis*-, das andere vom *trans*-1,4-Dimethyl-cyclohexan ab. Unter dem weiter unten zu machenden Vorbehalt besitzt B die ihm von SKITA zugesprochene Konfiguration, das andere Isomere die von C, nicht die von A.

Ein Gemisch von allen 4 Isomeren wird bei der katalytischen Hydrierung von 2,5-Xylenol-(1) mit einem Nickelkatalysator (nicht Raney-Nickel) erhalten; in ihm überwiegt das Isomere B. Die Hydrierung mit Platinmohr in Eisessig liefert als Hauptprodukt D, daneben erhebliche Mengen C und etwas A; B entsteht hier in so geringer Menge, daß es nicht aufgefunden werden konnte. Der Siedepunkt des mit Platin erhaltenen Isomerengemisches liegt deutlich höher als der des mit Nickel erhaltenen, welcher sich über ein größeres Temperaturintervall erstreckt; mit einer Vigreux-Kolonnen ist ein merkbarer Trenneffekt festzustellen, doch reicht dieser für eine vollständige Trennung nicht aus. Der höhere Siedepunkt des mit Platin erhaltenen Produkts scheint in Analogie zu der Mentholreihe darauf hinzuweisen, daß seine Hauptbestandteile der Reihe des *cis*-1,4-Dimethyl-cyclohexans angehören.

Die Trennung der Isomeren wurde durch fraktionierte Extraktion und Kristallisation der sauren Phthalate erreicht; die daraus durch Verseifung erhaltenen Alkohole wurden durch weitere Derivate charakterisiert.

Der Beweis für die Zugehörigkeit je eines Paares zur gleichen Reihe eines der beiden 1,4-Dimethyl-cyclohexane wurde durch vorsichtige Oxydation zum Keton geführt: A und B geben das gleiche Keton, dessen Oxim bei 107,5–108° schmilzt, C und D ein anderes, dessen Oxim ölig bleibt. Die Reduktion dieser beiden Oxime mit Natrium und Alkohol führt zu zwei verschiedenen, fast einheitlichen Aminen. Das aus dem kristallisierten Oxim erhaltene, charakterisiert durch seine Benzoylverbindung vom

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 2234 [1923].

Schmp. 174.5°, gibt bei der Umsetzung mit salpetriger Säure den Alkohol B; das Amin aus dem öligen Oxim, Benzoylverbindung Schmp. 129.5–130.5°, liefert den Alkohol C. Beide Alkohole sind einheitlich; Bildung von ungesättigtem Kohlenwasserstoff wurde nicht beobachtet. Dies Verhalten ist charakteristisch für die *trans*-Konfiguration von Aminogruppe zum benachbarten Alkyl und der daraus entstehenden Alkohole.

Die damit festgelegten *cis-trans*-Konfigurationen der Nachbarsubstituenten stehen mit einer Reihe weiterer Beobachtungen im Einklang, welche gleichzeitig Beziehungen zu den entsprechend konfigurierten Mentholen erkennen lassen. Der „*cis*“-Alkohol A wird viel rascher als die übrigen Isomeren, schon zwischen 0 und 20°, durch Chromtrioxyd in Eisessig zum Keton oxydiert; bei B und C verläuft diese Oxydation langsamer als bei D. Von den Derivaten bilden sich *p*-Nitrobenzoat und Phenylurethan aus A und D wesentlich langsamer als aus B und C, was in der sterischen Hinderung durch *cis*-ständiges Methyl seine Erklärung findet; bei den 3.5-Dinitrobenzoaten ist der Unterschied nicht ganz so auffallend.

Dichte und Brechungsindex sind bei C und D deutlich höher als bei B, für D noch etwas höher als für C, was nach der AUWERS-SKITASchen Regel für D als extreme *cis*-Form spricht. Die Viskosität von B ist etwas niedriger als die von C und D, die sich nur wenig unterscheiden und nicht die auffallende Differenz zeigen, wie sie beim *cis*- und *trans*-1-Methyl-cyclohexanol-(2) besteht. Besonders bemerkenswert ist dabei noch, daß C nur wenig hinter dem ungewöhnlich hoch viskosen *trans*-1-Methyl-cyclohexanol-(2) ( $\eta^{30}$  25.14)<sup>2)</sup> zurückbleibt, während D es sogar noch etwas übertrifft, obwohl sein Hydroxyl *cis*-ständig zum benachbarten Methyl ist. Man möchte daraus, und auch aus dem gegenüber C etwas höheren Siedepunkt, schließen, daß das Hydroxyl in D etwas freier steht, mithin etwa der Konstellation entspricht, die R. CORNUBERT<sup>3)</sup> für die extreme *cis*-Form von 1-Methyl-4-*n*-propyl-cyclohexanol-(3) gegeben hat (Formel XXXIe), doch ist die bei diesem (Isomeres C von CORNUBERT) festgestellte erhöhte Verseifungsgeschwindigkeit hier beim Alkohol D nicht vorhanden, der im Gegenteil langsamer reagiert als C, ebenso wie Neoisomenthol langsamer reagiert als Isomenthol. Die bisher vorliegenden Beobachtungen an D lassen daher keinen sicheren Schluß auf die in ihm vorliegende Konstellation bzw. sein Konstellationsgleichgewicht zu.

Die wichtigsten Eigenschaften der isomeren 1.4-Dimethyl-cyclohexanole-(2) und ihrer Derivate sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt.

Tab. 1. Eigenschaften der isomeren 1.4-Dimethyl-cyclohexanole-(2)

	Schmp.	Sdp. <sub>12</sub>	$d_4^{30}$	$n_D^{30}$	$n_D^{20}$	$\frac{MRD}{\text{ber. 38.47}}$	$\eta^{30}$
A	38–38.5°	69.5–70°	—	—	—	—	—
B	19–21°	74–74.5°	0.8912 <sub>6</sub>	—	1.4547	—	21.85
C	flüssig	79.5–80°	0.9076 <sub>4</sub>	—	1.4611	—	24.79
D	15–17°	80–80.5°	0.9097 <sub>2</sub>	1.4577	1.4621	38.44	25.34

<sup>2)</sup> W. HÜCKEL und A. HUBELE, Liebigs Ann. Chem. **613**, 29 [1958].

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. France [5] **1956**, 1002. Die Zuordnung der Konfigurationen zu den Buchstaben ist bei CORNUBERT eine andere als hier; es entsprechen sich:  
Vorliegende Arbeit A B C D; CORNUBERT B A D C.

Im Geruch sind die Isomeren charakteristisch verschieden. Eine an Menthol erinnernde Nuance findet sich allenfalls bei A im Vergleich mit Neomenthol, sonst nicht. Vergleichend mit den *cis-trans*-isomeren 1-Methyl-cyclohexanolen-(2) und -(3) lassen sie sich folgendermaßen charakterisieren:

A: Dumpf, ketonartig. Entfernt an *trans*-1-Methyl-cyclohexanol-(3), mehr an *cis*-1-Isopropyl-cyclohexanol-(2) erinnernd.

B: Nicht an *trans*-1-Methyl-cyclohexanol-(2) erinnernd. Es fehlt die diesem eigentümliche phenolartige Nuance. Am ähnlichsten dem *cis*-1-Methyl-cyclohexanol-(3).

C: Frischer als *trans*-1-Methyl-cyclohexanol-(3). Nicht dem *trans*-1-Methyl-cyclohexanol-(2) entsprechend. Am ähnlichsten dem *cis*-1-Methyl-cyclohexanol-(3), aber weniger süßlich.

D: An keines der 1-Methyl-cyclohexanole-(2) und -(3) erinnernd, garnicht an das *cis*-1-Isopropyl-cyclohexanol-(2), auch nicht an Cyclohexanol. Etwas unangenehm wirkende dumpfe Nuance.

Tab. 2. Schmp. und Löslichkeiten in Petroläther (Sdp. 30–50° bzw. 50–70°) von Derivaten der isomeren 1.4-Dimethyl-cyclohexanole-(2)

	Saures Phthalat	<i>p</i> -Nitrobenzoat	3.5-Dinitrobenzoat	Phenylurethan
A	102.5–103° leicht	95–95.5° mäßig (50–70°)	122–122.5° schwer (50–70°)	104–104.5° mäßig (50–70°)
B	135.0–135.5° schwer	56–56.5° <i>sehr</i> leicht (30–50°)	105–105.5° mäßig (50–70°)	115–116° schwer (50–70°)
C	99–99.5° leicht	90.0–90.5° mäßig (30–50°)	93.0–93.5° mäßig (50–70°)	113.5–114° schwer (50–70°)
D	132.2–132.7° schwer	72.8–73° <i>sehr</i> leicht (30–50°) aber < B	119–119.5° sehr schwer (50–70°)	89.5–90.2° <i>sehr</i> leicht (30–50°)

Bildungsbedingungen der vier Isomeren im Verein mit den Eigenschaften ihrer Derivate machen den von SKITA begangenen Irrtum bei der Konfigurationszuordnung des Alkohols C mit dem Phenylurethan Schmp. 113° verständlich.

SKITA legt folgende Beobachtungen zu Grunde. Als Nebenprodukt bei seiner katalytischen Hydrierung in saurer Lösung erhielt er einen Kohlenwasserstoff, dessen physikalische Konstanten (die er nicht mitteilt) mit denen des früher von ihm durch Hydrierung von *p*-Xylol erhaltenen *trans*-1.4-Dimethyl-cyclohexans<sup>4)</sup> übereinstimmen sollen. Deswegen nimmt er auch für das als Hauptprodukt entstehende 1.4-Dimethyl-cyclohexanol-(2) (von ihm als 2.5-Dimethyl-cyclohexanol bezeichnet) *trans*-Stellung der beiden Methyle an und ebenso für alle anderen daraus hergestellten Verbindungen. Für das Hydroxyl in ihm nimmt er *cis*-Stellung zum benachbarten Methyl an, weil in saurer Lösung gearbeitet wurde. Der rohe Alkohol wurde bei 60° mit Dichromat-Schwefelsäure zum Keton oxydiert, das aus der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Hierbei berücksichtigt SKITA nun nicht die Möglichkeit einer teilweisen Isomerisation des Ketons in der warmen, erst schwefelsauren, dann alkalischen Lösung, wie sie beim Menthon und Isomenthon schon lange bekannt ist und der später bekannt gewordenen, besonders leicht in alkalischer Lösung erfolgenden Racemisierung des optisch-aktiven 1-Methyl-cyclohexanons-(2)<sup>5)</sup> entspricht. Es ist daher die sterische Einheitlichkeit des Ketons fraglich. Zwar charakterisiert es SKITA durch ein kri-

<sup>4)</sup> A. SKITA und A. SCHNECK, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 146 [1922].

<sup>5)</sup> G. A. C. GOUGH, H. HUNTER und J. KENYON, J. chem. Soc. [London] **1926**, 2065.

stallines Oxim; da aber, wie man jetzt weiß, das isomere Oxim nicht kristallisiert, kann ihm dessen Anwesenheit entgangen sein. Bei der Reduktion mit Natrium kann natürlich noch eine weitergehende Isomerisierung des Ketons erfolgt sein, so daß es nicht verwunderlich ist, wenn dabei der Alkohol B aus der anderen Reihe erhalten worden ist. Auffallender ist, daß aus dem sterisch nicht einheitlichen Keton durch katalytische Hydrierung in saurer Lösung ein Alkohol C erhalten worden ist, der Hydroxyl und nachbarständiges Methyl nicht in *cis*-Stellung trägt. Hier, wie von vornherein gleich bei der Hydrierung des Xylenols, hätte man hauptsächlich D erwarten sollen, wie es denn überhaupt wahrscheinlich ist, daß die Hydrierungen nach SKITA und nach WILLSTÄTTER die Isomeren in nicht sehr verschiedenen Mengenverhältnissen liefern. Daß mit dem Phenylurethan vom Schmp. 113° beidemal C gefaßt worden ist, wird aber verständlich durch dessen Schwerlöslichkeit, der die außerordentlich große Löslichkeit des Phenylurethans von D gegenübersteht; da B mit seinem schwerlöslichen Phenylurethan in nennenswerter Menge ebensowenig wie bei der WILLSTÄTTER-Hydrierung vorhanden gewesen sein und sich auch aus dem isomeren Keton in saurer Lösung nicht viel davon gebildet haben dürfte, muß beim Umkristallisieren des Phenylurethans stets das von C rein erhalten worden sein.

Was die von SKITA aus dem kristallinen Oxim erhaltenen Amine betrifft, so ist die Identität des einen von der Konfiguration B mit dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen sicher. Ob ein zweites, das bei der Hydrierung in saurer Lösung entsteht — Benzoylverbindung Schmp. 120°, Zers.-P. des Hydrochlorids 207° — mit dem in der vorliegenden Arbeit aus dem öligen Oxim erhaltenen Amin C — Benzoylverbindung Schmp. 129.5–130.5°, Zers.-P. des Hydrochlorids 209° — identisch ist, erscheint ungeachtet der ähnlichen Schmelzpunkte der Derivate ungewiß.

Während die Konfiguration von Hydroxyl und benachbartem Methyl bei allen vier Alkoholen sicher feststeht, gründet sich die Konfigurationszuordnung hinsichtlich der beiden Methyle genau so wie in der Reihe der Menthole und Carvomenthole auf die AUWERS-SKITASche Regel. Der absolute Konfigurationsbeweis soll später geliefert werden.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### I. Katalytische Hydrierung von 2.5-Xylenol-(1) mit Nickel

Der Katalysator wurde aus reinem basischem Nickelcarbonat (Merck) durch Reduktion mit Naphthalin unter 80 at Wasserstoffdruck bei 230–240° hergestellt und durch Waschen und Extraktion mit Alkohol und Äther gereinigt. Das Xylenol (Ges. f. Teerverwertung, Duisburg-Meiderich) war durch Destillation und Kristallisation aus niedrig siedendem Petroläther gereinigt worden, Schmp. 74.5–75°.

Für die Hydrierung erwies sich als Ergebnis mehrerer Versuche folgende Vorschrift als das vorteilhafteste Verfahren. 250 g Xylenol, mit 25 g Nickelkatalysator gemischt, wurden in einem 2-l-Autoklaven mit magnetischem Rührer unter 100 at Wasserstoffdruck gesetzt und langsam innerhalb von 3 Stdn. auf 150° angeheizt. Nun erst wurde der Rührer eingeschaltet, worauf die Temperatur fast sprunghaft auf fast 190° heraufging, während der beim Anheizen auf 135 at gestiegene Druck auf 100 at absank. Die langsam zurückgehende Temperatur wurde bei nachlassender Hydriergeschwindigkeit auf 150° gehalten; innerhalb von 12 Stdn. war der Druck auf 50 at gesunken und blieb dann konstant. Die Druckabnahme entsprach einer Aufnahme von rund 140 l Wasserstoff (ber. 137.7 l).

Das Reaktionsprodukt, 205 bis 210 g, wurde durch Schütteln mit 100 ccm 10-proz. Kalilauge von geringen Mengen nicht hydrierten Xylenols befreit, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Die Destillation über eine Vigreux-Kolonnen ließ deutlich einen Trenneffekt erkennen, reichte jedoch zur einigermaßen vollständigen Trennung der isomeren Hexahydroxylenole nicht aus.

1. 3 g, Sdp.<sub>12</sub> 30–32°,  $n_D^{20}$  1.4345, unreiner Kohlenwasserstoff (SKITA<sup>6)</sup> gibt für *trans*-1.4-Dimethyl-cyclohexan aus *p*-Xylol  $n_D^{20}$  1.42095 an).
2. 100 g, Sdp.<sub>12</sub> 55–64°,  $n_D^{20}$  1.4550, kristallisiert bei –10°, Schmp. –3 bis +18°.
3. 40 g, Sdp.<sub>12</sub> 64–73°,  $n_D^{20}$  1.4558, kristallisiert bei –10°, Schmp. –4 bis +14°.
4. 40 g, Sdp.<sub>12</sub> 73–75°,  $n_D^{20}$  1.4565, kristallisiert nur teilweise. Schmp. –11 bis +7°.
5. 20 g, Sdp.<sub>12</sub> 75–78°,  $n_D^{20}$  1.4573, bleibt bei –20° flüssig.

Nach nochmaliger Destillation der Hauptfraktion schmolzen die zuerst übergegangenen Anteile (einige ccm) bereits bei etwa +14 bis +20°.

*Saurer Phthalsäureester*: 100 g der Fraktion 2 wurden mit 112.5 g Phthalsäureanhydrid 30 Stdn. auf 100° erhitzt, der gebildete Ester in 15-proz. Kaliumcarbonatlösung gelöst, nach dem Ausäthern von neutralen Anteilen mit verd. Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Chloroform aufgenommen. Nach dessen Abdampfen hinterblieben 195–205 g saures Phthalat. Die aus 3 Ansätzen erhaltenen rund 600 g wurden aus Ligroin vom Sdp. 100–140° umkristallisiert. Erhalten wurden fünf Fraktionen:

Schmp.	I 66–90°	II 90–102°	III 102–109°	IV 110–122°	V 123–126°
Menge	60 g (10%)	113 g (18.5%)	55 g (9%)	68 g (11%)	317 g (52%)

Die aus den zähflüssigen Mutterlaugen nachträglich kristallin erhaltenen, niedrig schmelzenden Phthalate sind dabei zur Fraktion I geschlagen worden.

Durch Umkristallisieren der einzelnen Fraktionen war mit der Reinigung nur sehr langsam weiterzukommen, auch bei der am höchsten schmelzenden. Deshalb wurde fraktioniert mit Petroläther vom Sdp. 30–50° extrahiert, bis der Schmelzpunkt einigermaßen scharf geworden war, dann mit Petroläther vom Sdp. 50–70°: Im Soxhletapparat, der 50 g Substanz enthielt, wurde der Petroläther im Thermostaten 1/2 Stde. bei 50° im Sieden gehalten; dabei fiel bereits ein Teil der extrahierten Substanz aus, die sofort vom noch warmen Petroläther abfiltriert wurde, worauf beim Abkühlen der Rest ausfiel. Mit dem in der Hülse verbliebenen Rückstand wurde in der gleichen Weise weiter verfahren, wobei dessen Schmelzpunkt dauernd anstieg. Fraktionen von gleichem Schmelzpunktsbereich wurden vereinigt und erneut extrahiert. Aus der am höchsten schmelzenden Fraktion V wurde so verhältnismäßig leicht ein Phthalat vom Schmp. 135–135.5° erhalten, das aber auch aus den anderen Fraktionen anfiel. Aus den leichter löslichen Anteilen der Fraktionen I bis IV konnte ein Phthalat vom Schmp. 102.5–103° in wesentlich geringerer Menge isoliert werden. Außerdem machte sich in den mittleren Fraktionen noch die Anwesenheit eines zweiten, ziemlich löslichen, nicht ganz scharf zwischen 97 und 98° schmelzenden Phthalats bemerkbar und in den mittleren und höheren eines bei 130° schmelzenden, das sich aber als verschieden von dem Phthalat vom Schmp. 135–135.5° erwies. Sie zeigten sich als identisch (Misch-Schmp.) mit zwei Phthalaten C und D aus dem durch Hydrierung mit Platinmohr in Eisessig gewonnenen Hexahydroxylenol, aus dem sie wesentlich rascher rein zu erhalten sind. Hier fielen 15 g vom Schmp. 97 bis 98°, nicht ganz reines C, und 46 g vom Schmp. 131.5–132.5°, nicht ganz reines D, an.

<sup>6)</sup> A. SKITA und A. SCHNECK, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 144 [1922].

## II. Katalytische Hydrierung von 2,5-Xylenol-(1) mit Platinmohr

25 g Xylenol, in 175 ccm Eisessig mit 1.5 g Platinmohr geschüttelt, nahmen in 24 Stdn. die berechnete Menge Wasserstoff, 13.8 l, auf, wenn zwischendurch im Abstand von 6 Stdn. der Katalysator durch Schütteln an der Luft aktiviert wurde. Der Katalysator kann mehrere Male verwendet werden, doch dauert dann die Hydrierung bis zu 72 Stdn.

Zur Verseifung gebildeten Esters wurde das Reaktionsprodukt 1 Tag mit verd. Natronlauge erhitzt und dann wie üblich aufgearbeitet. Nach einem Vorlauf von etwas Kohlenwasserstoff ging die Hauptmenge, 17–18 g (65 % d. Th.), bei 67–80°/12 Torr über.

Aus 10 Ansätzen erhaltene 175 g wurden mit einer Vigreux-Kolonne fraktioniert. Erhalten wurden folgende Fraktionen:

1. 5 g, Sdp.<sub>17</sub> 24–26°,  $n_D^{20}$  1.4280, Kohlenwasserstoff (SKITA<sup>6</sup>) gibt für *cis*-1.4-Dimethyl-cyclohexan aus *p*-Xylo  $n_D^{20}$  1.42300 an; andere Autoren geben um 1.4298 liegende Werte an<sup>7)</sup>.
2. 34 g, Sdp.<sub>15</sub> 67–72°,  $n_D^{20}$  1.4582, kristallisiert nicht.
3. 17 g, Sdp.<sub>15</sub> 72–76°,  $n_D^{20}$  1.4590, kristallisiert nicht.
4. 70 g, Sdp.<sub>15</sub> 76–80°,  $n_D^{20}$  1.4600, *Hauptfraktion*, kristallisiert bei –25°, Schmp. –8 bis +2°.
5. 32 g, Sdp.<sub>15</sub> 80–82°,  $n_D^{20}$  1.4610, Schmp. –2 bis +10°.
6. 17 g, Sdp.<sub>25</sub> 93–93.5°,  $n_D^{20}$  1.4615, Schmp. +5 bis +8°.

Fraktion 6 wurde über Aluminiumoxyd (Woelm), Aktivitätsstufe 3, chromatographiert. Bei der Elution mit 5% Äther enthaltendem Petroläther zeigte sich, daß zunächst Anteile mit niedrigerem Brechungsindex ( $n_D^{20}$  1.4580) eluiert werden, bis bei  $n_D^{20}$  1.4618–1.4620 eine Konstanz erreicht wird.

*Saurer Phthalsäureester:* Die Fraktionen 2–6 wurden nach der oben gegebenen Vorschrift getrennt verestert, aber keine von ihnen gab ein einigermaßen einheitliches Phthalat. So wurden die nach Umkristallisieren aus Ligroin Sdp. 100–140° erhaltenen Fraktionen von ähnlichen Schmpp. zusammengeworfen:

Schmp. I 77–85°	II 85–95°	III 95–102°	IV 102–117°	V 118–123°	VI 123–126°
Menge 17 g (8%)	10 g (5%)	13 g (6%)	13 g (6%)	85 g (41%)	68 g (33%)

Die Fraktion VI ist trotz ihres mit der Fraktion V aus der Nickelhydrierung übereinstimmenden Schmelzpunktes nicht mit dieser identisch, wie sich aus dem Misch-Schmelzpunkt ergibt. Auf eine andere Zusammensetzung weist auch die erhebliche Menge der hier anfallenden Fraktion V im Vergleich mit der verhältnismäßig geringen Menge der Fraktion IV aus der Nickelhydrierung hin. Die Trennung durch fraktionierte Extraktion brachte die Aufklärung. Aus Fraktion V und VI konnten verhältnismäßig leicht 54 g eines Phthalates D vom Schmp. 132–132.7° gewonnen werden, Misch-Schmp. mit Phthalat B vom Schmp. 135–135.5°: 120 bis 122°. Aus den niedriger schmelzenden Fraktionen wurden in langwieriger Arbeit 21 g eines bei 99–99.5° schmelzenden Phthalates erhalten, Misch-Schmp. mit Phthalat A vom Schmp. 102.5–103°: 80°. Schließlich konnten noch beinahe 10 g eines nicht ganz einheitlichen Phthalates vom Schmp. 100–102° isoliert werden, die mit Phthalat A keine Depression ergaben.

Die bei der Nickelhydrierung vorwiegend erhaltenen Phthalate konnten nicht ganz rein herausgearbeitet werden; für die Anwesenheit des Phthalats Schmp. 135–135.5° ergaben sich keine Anhaltspunkte.

<sup>7)</sup> Z. B. G. CHIURDOGLU, Bull. Soc. chim. belges **59**, 152 [1950]. Neuerdings ist irrtümlicher Weise\*) von Chiurdoglu die Konfigurationszuordnung bei den 1.4-Dimethyl-cyclohexanen vertauscht worden, Bull. Soc. chim. belges **66**, 193 [1957]; ebenso von A. K. ROEBUCK und B. L. EVERING, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1632 [1953].

\*) Druckfehler laut frdl. brieflicher Mitteilung von G. CHIURDOGLU.

*Die 4 isomeren 1.4-Dimethyl-cyclohexanole-(2) und ihre Derivate*

Die Verseifung der sauren Phthalate erfolgte durch 15-proz. Kalilauge bei 100° während 10–12 Stdn. Schon qualitativ läßt sich feststellen, daß B und C rascher verseift werden als A und D, A am langsamsten. Da die erhaltenen Alkohole alle hygroskopisch sind, wurden die Konstanten unmittelbar nach der Destillation bestimmt (s. Tab. 1, S. 1972).

Die Derivate (s. Tab. 2, S. 1973) wurden nach den üblichen Verfahren gewonnen.

	Ber.	Gef.				
		A	B	C	D	
Saure Phthalate C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> (276.3)	C	69.56	69.77	69.56	69.66	69.35
	H	7.25	7.58	7.58	7.55	7.14
p-Nitrobenzoate C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub> (277.3)	N	5.06	5.06	5.06	5.15	5.16
3.5-Dinitrobenzoate C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (322.3)	N	8.70	8.64	8.63	8.65	8.55
Phenylurethane C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> (247.3)	N	5.67	5.60	5.68	5.71	5.73

*Die zwei isomeren 1.4-Dimethyl-cyclohexanone-(2)*

Die Oxydation der 1.4-Dimethyl-cyclohexanole-(2) wurde, um eine Isomerisierung des Ketons zu vermeiden, in folgender Weise durchgeführt:

Je 6.5 g B, C und D, in 15 ccm Eisessig gelöst, wurden im Verlauf von 1/2 Stde. mit einer gesättigten Lösung von 3.75 g Chromtrioxyd in Wasser so langsam versetzt, daß die Temperatur 50° nicht überschritt. Nach 2stdg. Stehenlassen bei 20° wurde noch 1/2 Stde. auf 50° erwärmt, darauf mit 100 ccm Wasser verdünnt und das Keton mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet, nach Abdestillieren des Äthers sofort in 25 ccm Methanol aufgenommen und mit einer Lösung von je 4.5 g Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat ins Oxim übergeführt. Das aus C und D erhaltene Oxim blieb auch bei wochenlangem Aufbewahren bei –20° ölig, das aus B erhaltene kristallisierte beim langsamen Abdunsten des Methanols, Schmp. 107.5–108° (SKITA<sup>1)</sup> 111°, M. M. CLAUDON, R. CORNUBERT, H. LEMOINE und R. MALZIEU<sup>8)</sup> 110°). Aus A entstand das gleiche Oxim (Misch-Schmp.):

3 g A in 7 ccm Eisessig wurden zwischen 0° und +20° durch 1.8 g Chromtrioxyd oxydiert; der Eisessig wurde weitgehend mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O neutralisiert und das mit Äther aufgenommene Keton sofort ins Oxim übergeführt.

*Zwei isomere 1.4-Dimethyl-2-amino-cyclohexane — B und C*

B: 1.5 g Oxim, Schmp. 108°, wurden in 50 g absol. Äthanol mit 8.5 g Natrium unter allmählicher Zugabe von 60 g absol. Äthanol reduziert. Das entstandene Amin, 1.28 g, wurde in Äther mit Benzoesäureanhydrid benzyliert. Die Benzoylverbindung schmolz roh bei 172–173°, aus Petroläther 2.25 g vom Schmp. 173.5–174.5° (SKITA 175°), aus Mutterlaugen 0.15 g vom Schmp. 170–171.5°; in letzten Mutterlaugen Schmp. 165–168°.

C: 3.8 g öliges Oxim, ebenso reduziert, gaben 3.3 g Amin, aus dem 5.75 g einer nach dem Abdampfen des Äthers zunächst ölig bleibenden Benzoylverbindung erhalten wurden, die erst nach Behandlung mit wäbrig-methanol. Natronlauge kristallisierte. Schmp. roh 123–127°; aus Petroläther 4.45 g vom Schmp. 129.5–130.5°. Aus den Mutterlaugen kamen noch 1.3 g vom Schmp. 119.5–121° heraus.

<sup>8)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 238, 309 [1954].



Aus den reinen Benzoylverbindungen wurden durch 5 stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr die Amin-hydrochloride erhalten, Schmp. unter Zers. B 250° (SKITA 247°), C 209°. Aus diesen wurden die Amine mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, mit Äther extrahiert und nach Verdampfen des Äthers mit salpetriger Säure umgesetzt.

*Amin B* aus 1.25 g Hydrochlorid, in 1 ccm Eisessig und 14 ccm Wasser, wurde mit 1 g Natriumnitrit, in 1 ccm Wasser gelöst, versetzt, 12 Std. stehengelassen und dann noch 2 Std. auf dem Wasserbad erwärmt.

*Amin C* aus 2.6 g Hydrochlorid wurde ebenso mit den doppelten Mengen umgesetzt. Erhalten wurden aus B 0.94 g, aus C 2.3 g 1.4-Dimethyl-cyclohexanol-(2); Kohlenwasserstoff ist nicht in nachweisbarer Menge vorhanden.

*Derivate aus B*: *p*-Nitrobenzoat Schmp. 55–56°, 3.5-Dinitrobenzoat Schmp. 104–105°, Phenylurethan Schmp. 115–115.5°, identisch mit den Derivaten aus Alkohol B (Misch-Schmp.).

*Derivate aus C*: *p*-Nitrobenzoat Schmp. 89–90°, 3.5-Dinitrobenzoat Schmp. 92–93°, Phenylurethan Schmp. 113–114°, identisch mit den Derivaten aus Alkohol C (Misch-Schmp.).

## JAN THESING<sup>1)</sup> und WALTHER SIRRENBURG

### Cyclische Nitrone, III<sup>2)</sup>

## Konfigurationsbestimmungen an Aldonitronen mit Hilfe von UV-Spektren

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 23. Juni 1958)

Die UV-Absorptionsmaxima des Benzaldehyd-*N*-methyl-nitrons sowie des Benzaldehyd-*N*-cyclohexyl-nitrons entsprechen völlig denen des „*cis*-fixierten“ 2-Phenyl- $\Delta^1$ -pyrrolin-*N*-oxyds (II), während sie sich deutlich von denen des „*trans*-fixierten“ 3.4-Dihydro-isochinolin-*N*-oxyds (I) unterscheiden. In den erstgenannten Nitronen sind daher Phenyl- und Alkyl-Rest *trans*-ständig um die CN-Doppelbindung angeordnet.

Konfigurationsbestimmungen an *cis-trans*-isomeren Nitronen<sup>3)</sup> sind bis jetzt nur mit Hilfe von Dipolmessungen durchgeführt worden<sup>4)</sup>. Wir haben nun 2 cyclische Nitrone mit *trans*- bzw. *cis*-fixiertem Chromophor hergestellt, die als Bezugssubstanzen für acyclische Nitrone analoger Konstitution und gleicher Konfiguration dienen können. Es handelt sich einerseits um das durch Dehydrierung von 2-Hydroxy-

<sup>1)</sup> Anschrift: E. MERCK AG, Darmstadt, Chemisches Hauptlaboratorium.

<sup>2)</sup> II. Mitteil.: J. THESING und H. MAYER, Liebigs Ann. Chem. 609, 46 [1957].

<sup>3)</sup> L. SEMPER und L. LICHTENSTADT, Ber. dtsh. chem. Ges. 51 B, 928 [1918]; O. L. BRADY und R. P. MEHTA, J. chem. Soc. [London] 125, 2297 [1924].

<sup>4)</sup> L. E. SUTTON und T. W. J. TAYLOR, J. chem. Soc. [London] 1931, 2190.