

säure zu. Dabei bilden sich zwei klare Schichten aus. Die organische, dunkelgelbe Schicht wird von der leichteren hellbläulichen Wasserphase abgetrennt und unter  $N_2$  in ein 400-ccm-Schlenk-Rohr übergeführt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein dunkelbraunes Öl, das man i. Hochvak. destilliert. Zwischen 80 und 110° geht *Acetyl-cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl* als tiefrote Flüssigkeit über. Ausb. 905 mg (75% d. Th.). Der Komplex ist in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Bei starker Unterkühlung läßt sich die Substanz zu einer nadelig kristallinen Masse vom Schmp. 27–28° verfestigen.  $n_D^{25}$  1.634.

$C_9H_7NO_4Cr$  (245.1) Ber. C 44.09 H 2.87 N 5.71 Cr 21.21

Gef. C 44.08 H 2.88 N 5.71 Cr 20.89

Mol.-Gew. 230 (kryoskop. in Benzol)

*2.4-Dinitrophenylhydrazon*: Aus den Komponenten in Äthanol. Lösung tiefrote Kristalle vom Zers.-P. 200° (nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Essigester 2:1).

$C_{15}H_{11}N_5O_7Cr$  (425.3) Ber. C 42.35 H 2.60 N 16.47 Gef. C 41.89 H 2.88 N 15.87

## WALTER HÜCKEL und KLAUS THIELE

### *cis*- und *trans*-1-Isopropyl-cyclohexanol-(3)

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 5. Juli 1960)

Die *cis-trans*-isomeren 1-Isopropyl-cyclohexanole-(3) wurden erstmalig rein gewonnen. Der in der Literatur<sup>1)</sup> beschriebene Weg liefert ein 94% *cis*-Form enthaltendes Gemisch. Durch Reduktion von 1-Isopropyl-cyclohexanon-(3) entstehen nach den verschiedenen Verfahren, von denen  $LiAlH_4$  als am meisten stereospezifisches Reagenz 95% *cis*-Form liefert, die Isomeren in unterschiedlichen Mengenverhältnissen. Die Trennung der Isomeren erfolgte durch Destillation. In ihren Eigenschaften unterscheiden sie sich am auffälligsten durch die Dielektrizitätskonstanten; ihre Viskositäten sind ungewöhnlich hoch. Die Äthanololyse der *p*-Toluolsulfonate verläuft ein wenig rascher als die der *cis-trans*-isomeren 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-Derivate; es bildet sich dabei aus der *cis*-Form weniger, aus der *trans*-Form mehr Kohlenwasserstoff als dort.

*cis*- und *trans*-1-Isopropyl-cyclohexanol-(3) benötigten wir für unsere Arbeiten über Konstellationsanalyse. Die Isomeren sind in reinem Zustande bisher unbekannt.

1-Isopropyl-cyclohexanol-(3) ist von A. W. CROSSLEY und W. R. PRATT<sup>1)</sup> durch Reduktion von 3-Chlor-1-isopropyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit Natrium in feuchtem Äther erhalten worden; auf seine *cis-trans*-Isomerie haben diese Forscher nicht geachtet. Wie wir jetzt feststellen konnten, erhält man auf diese Weise ein 94% der *cis*-Form enthaltendes Reaktionsprodukt. Das *trans*-Isomere kann daraus durch Oxy-

<sup>1)</sup> A. W. CROSSLEY und W. R. PRATT, J. chem. Soc. [London] 107, 171 [1917].

dation zum Keton und katalytische Hydrierung erhalten werden; es entstehen Gemische, die sich durch Destillation mit Hilfe einer Drehbandkolonne trennen lassen. Im einzelnen wurde auf dem Wege dahin folgendes beobachtet:

Die Chlorierung von Isopropyldihydroresorcin mit Phosphortrichlorid gelingt nach der Vorschrift von CROSSLEY und PRATT entgegen deren Angaben nur mit ganz geringen Ausbeuten. Mit *Acetylchlorid* erzielt man dagegen rund 70% d. Th.

Die Reduktion von 3-Chlor-1-isopropyl-cyclohexen-(3)-on-(5) gibt unter den von den gleichen Autoren angegebenen Bedingungen ebenfalls nur eine schlechte Ausbeute. Setzt man aber dem Reaktionsgemisch 5% Äthanol zu, so erreicht man mit 63% die von ihnen angegebene Ausbeute. Wahrscheinlich hat ihr Äther von vornherein etwas Äthanol enthalten.

Die letzte Reinigung der Isomeren erfolgt über die sauren Phthalate.

Eigenschaften der isomeren 1-Isopropyl-cyclohexanole-(3) und ihrer Derivate

	Schmp.	Sdp. <sub>15</sub>	$d_4^{20}$	$d_4^{30}$	$n_D^{20}$	$MR_D$ (ber. 43.08)	$\eta_{30}$ (cP)	$\epsilon_{20}$
<i>cis</i> -	-11 bis -10°	106°	0.9182	0.9060	1.4651	42.82	35.92	11.1
<i>trans</i> -	-6 bis -5°	101°	0.9206	0.9133	1.4659	42.77	27.45	3.7
Schmp. (korr.)	Phenyl- urethan	Saures Phthalat	Saures Succinat	3.5-Dinitro- benzoat	<i>p</i> -Toluol- sulfonat			
<i>cis</i> -	82.3—82.8°	113.5—114.5°	57.5—58.5°	95.5°	33.5—34.0°			
<i>trans</i> -	83.0—83.8°	96.5—97.5°	nicht krist.	77.3—78.0°	41.6—42.2°			
Misch-Schmp.	57—61°	—	—	—	—			

*cis*-1-Isopropyl-cyclohexanol-(3) riecht erfrischend, aber nicht mentholartig, ferner etwas süßlich, ähnlich dem *trans*- $\beta$ -Dekalol Schmp. 75°, mit einer Nuance an das *cis*- $\beta$ -Dekalol Schmp. 18° erinnernd. — *trans*-1-Isopropyl-cyclohexanol-(3) riecht dumpf wie das Neomenthol ohne dessen mentholartige Nuance. Sein Geruch erinnert an das *trans*-1-Methyl-cyclohexanol-(3) und an das *trans*- $\alpha$ -Dekalol Schmp. 49°. Ähnlichkeit mit dem *trans*-1-Isopropyl-cyclohexanol-(2) besteht nicht.

Das Isomerenpaar gehorcht als 1.3-Derivat des Cyclohexans ebensowenig wie die isomeren 1-Methyl-cyclohexanole-(3) der AUWERS-SKITASchen Regel. Zwar siedet die *cis*-Form höher als die *trans*-Form; Dichte und Brechungsindex der *trans*-Form sind aber höher als bei der *cis*-Form, jedoch sind die Unterschiede geringer als bei den 1-Methyl-cyclohexanolen-(3)<sup>2)</sup>.

Die *Viskosität* beider Alkohole ist außergewöhnlich hoch und übertrifft die aller bisher daraufhin untersuchten substituierten Cyclohexanole (1<sup>c</sup>.2<sup>c</sup>(OH).4<sup>c</sup>-Dimethyl-cyclohexanol D  $\eta_{30}$  25.34)<sup>3)</sup>. Der relative Unterschied ist wesentlich größer als bei *cis*- und *trans*-1-Methyl-cyclohexanol-(3).

In den *Dielektrizitätskonstanten* ist der Unterschied zwischen beiden Isomeren am auffallendsten; die *cis*-Form besitzt eine dreimal so große wie die *trans*-Form. Bei den

<sup>2)</sup> W. HÜCKEL und J. KURZ, Chem. Ber. **91**, 1290 [1958].

<sup>3)</sup> W. HÜCKEL und M. G. E.-D. IBRAHIM, Chem. Ber. **91**, 1970 [1958].

beiden 1-Methyl-cyclohexanolen-(3) ist das Verhältnis bei größeren Absolutwerten wie 2:1;  $\epsilon_{20}$  *cis*- 16.5, *trans*- 8.05<sup>4)</sup>.

Im Vergleich mit den 1-Methyl-cyclohexanolen-(3) ist das Mengenverhältnis der Isomeren bei der Reduktion des Ketons nach verschiedenen Verfahren (Gehalt an *cis*- in %):

Reduktionsverfahren	LiAlH <sub>4</sub>	Raney-Ni	Pt-Mohr	Al-Iso-propylat	Na
1-Isopropyl-cyclohexanon-(3)	95	50	27	76	91
1-Methyl-cyclohexanon-(3)	93	14	34	65	78

Die Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> erweist sich bei beiden Ketonen als sehr stark stereospezifisch im Sinne der BARTONschen Regel<sup>5)</sup>; sonst bestehen nicht unerhebliche Verschiedenheiten. Die BARTONschen Regeln gelten auch bei der katalytischen Hydrierung mit Platinmohr in Eisessig und bei der Reduktion mit Natrium. Bei der Hydrierung mit Raney-Nickel in Methanol ist der Unterschied zwischen beiden Ketonen am auffallendsten; im Vergleich mit der Hydrierung mit Platin in saurer Lösung gilt beim 1-Isopropyl-cyclohexanon-(3) die Regel von BARTON<sup>5)</sup> (mehr äquatoriales Isomeres in neutraler Lösung, da keine sterische Hinderung vorhanden ist), beim 1-Methyl-cyclohexanon-(3) nicht.

Bei der Reduktion mit Aluminiumisopropylat gilt die Konstellationsregel von BARTON, die hier überwiegend axiales (*trans*-)Isomeres verlangt, *nicht*; vielmehr ist die *cis*-Konfigurationsregel wieder gültig. Versuche mit Aluminiumisopropylat verschiedener Herstellung zeigten auch hier wieder, daß das Isomerenverhältnis erheblich von den Versuchsbedingungen abhängig ist: Destilliertes Isopropylat reagiert viel rascher als nicht destilliertes, was bei der langen Versuchsdauer zu einer Isomerisierung des primär gebildeten Gemisches führt, eine Beobachtung, die auch sonst schon gemacht wurde, wengleich in manchen Fällen kein Unterschied festzustellen war.

Die Isomerisierung mit destilliertem Aluminiumisopropylat führt zu einem bei 80% *cis*-Form liegenden Gleichgewicht. Auffallenderweise ließ sich das 1-Methyl-cyclohexanol-(3) auf die gleiche Weise selbst in 318 Stdn. *nicht* isomerisieren<sup>4)</sup>. Mit Natrium bei 200° erfolgt dagegen sowohl beim 1-Isopropyl- wie 1-Methyl-cyclohexanol-(3) eine Isomerisation; das Gleichgewicht liegt hier in der Isopropylreihe mit 93.4% *cis*-Form für die *trans*-Form wesentlich ungünstiger als in der Methylreihe, in der es 79% *cis*-Form aufweist<sup>4)</sup>. Die Vergrößerung des Alkyls wirkt sich also zu Gunsten der diäquatorialen *cis*-Form aus. Dies ist insofern bemerkenswert, als bei der *trans*-Form das Konstellationsgleichgewicht  $e_{\text{Alk}} a_{\text{OH}} \rightleftharpoons a_{\text{Alk}} e_{\text{OH}}$  mit zunehmender Größe des Alkyls stärker nach links verschoben sein sollte als bei kleinem Alkyl, das in Axialstellung durch H-Atome in 3- und 5-Stellung weniger gehindert sein sollte als ein großes.

Die Konstanten der Äthanolyse für 1-Isopropyl- und 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-*p*-toluolsulfonat liegen in der *cis*- und in der *trans*-Reihe nahe beieinander; die Geschwindigkeit ist für beide Isomere in der Isopropylreihe etwas größer. Das Verhältnis *trans*:*cis* beträgt bei 50° rund 4 und nimmt mit steigender Temperatur ab, ent-

<sup>4)</sup> J. KURZ, Dissertat. Univ. Tübingen 1958.

<sup>5)</sup> D. H. R. BARTON, J. chem. Soc. [London] 1953, 1027. Vgl. dazu W. HÜCKEL und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 616, 46 und zwar S. 54–55 [1958].

sprechend der höheren Aktivierungsenergie bei der Solvolyse des *trans*-Isomeren; für das Isomerenpaar des Isopropyl-cyclohexanols ist es etwas größer:

$k \cdot 10^6 \text{ Sek.}^{-1}$	50°		60°		75°	
	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
<i>cis</i> -	0.72	0.61	2.54	2.24	16	13
<i>trans</i> -	2.83	2.24	9.8	7.05	50	34
<i>cis:trans</i>	4.0	3.7	3.8	3.15	3.0	2.6

Die Bildung von ungesättigtem Kohlenwasserstoff ist beim *trans*-Isomeren mit 80% doppelt so hoch wie beim *cis*-Isomeren. Gegenüber dem 1-Methyl-cyclohexanol-(3) bleibt die Kohlenwasserstoffbildung des *cis*-Isopropyl-cyclohexanol-(3)-toluol-sulfonats zurück (40 gegen 55%), beim *trans*-1-Isopropyl-cyclohexanol-(3) ist sie erheblich größer (80 gegen 67%).

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Isobutylidenaceton*<sup>6)</sup>: 950 g frisch dest. *Isobutyraldehyd*, Sdp.<sub>735</sub> 63°, 2280 ccm 10-proz. Natronlauge und 990 ccm *Aceton*, die langsam zusammengegeben und dann 36 Stdn. lebhaft gerührt wurden, lieferten 475 g (31% d. Th.; Lit. 25%) *Isobutylidenaceton*, Sdp.<sub>18</sub> 55–59°,  $d_4^{20}$  0.8411,  $n_D^{20}$  1.43907;  $MR_D$  35.09 (ber. 34.07).  $EM_D$  + 1.02.

*Isopropylidihydroresorcin*<sup>8)</sup>: Die Kondensation von 432 g *Isobutylidenaceton* und 655 g *Malonsäure-diäthylester* durch Alkoholat aus 89 g Natrium und 2400 ccm absol. Alkohol gab bei 3stdg. Kochen, währenddessen noch 600 ccm absol. Alkohol zugefügt wurden, Zugabe einer aus 480 g Kaliumhydroxyd und 2220 ccm Wasser bereiteten Lauge und weiterem 6stdg. Kochen, Neutralisieren durch 12-proz. Salzsäure und üblicher Aufarbeitung 460 g (77% d. Th.; Lit. 80%) *Isopropylidihydroresorcin*, Schmp. 81° wasserfrei, Schmp. 64° mit 1 H<sub>2</sub>O.

Wichtig ist dabei, daß das Ansäuern mit Salzsäure, welches nach Entfernung von Polymerisationsprodukten durch Tierkohle erfolgt, langsam vorgenommen wird, weil andernfalls das Isopropylidihydroresorcin als zusammenbackende, schwer zu reinigende Masse ausfällt.

*3-Chlor-1-isopropyl-cyclohexen-(3)-on-(5)*. Neue Vorschrift<sup>9)</sup>: Zu 200 g *Isopropylidihydroresorcin*, in 400 ccm Chloroform gelöst, läßt man unter Rühren 153 g (entspr. 1.5 Mol) *Acetylchlorid* zutropfen. Nach 2½stdg. Sieden unter Rückfluß wird das Chloroform über eine Kolonne abdestilliert, der Rückstand in Eiswasser gegossen, mit Äther extrahiert, mit Lauge gewaschen und an einer Kolonne destilliert. Ausb. 155 g (69% d. Th.<sup>4)</sup>) vom Sdp.<sub>14</sub> 126–130°. Das nur kurze Zeit haltbare Chlorketon wird alsbald weiter verarbeitet.

*1-Isopropyl-cyclohexanol-(3)*; *Isomerengemisch*: Aus 165 g *3-Chlor-1-isopropyl-cyclohexen-(3)-on-(5)* wurden in geringer Abänderung der Vorschrift von CROSSLEY und PRATT<sup>1)</sup> durch Reduktion mit in kleinen Portionen zugegebenem Natrium (240 g) in feuchtem Äther (1650 ccm + 1650 ccm Wasser), der etwas Äthanol (165 ccm) enthielt, während 15 Stdn. 85 g (63% d. Th.; Lit.<sup>1)</sup> 64%) *1-Isopropyl-cyclohexanol-(3)* erhalten, Sdp.<sub>18</sub> 106–111°,  $n_D^{20}$  1.4672; nach Gaschromatographie 94% *cis*-, 6% *trans*-Isomeres. Durch Abdestillieren des letzteren an einer hochwirksamen Destillationskolonne kann aus dem Gemisch leicht praktisch reines *cis*-Isomeres erhalten werden.

6) A. FRANKE und L. KOHN, Mh. Chem. 20, 878 [1899].

7)  $d_4^{22}$  0.8407; E. N. ECCOTT und R. P. LINSTEAD, J. chem. Soc. [London] 1930, 917.

8) R. L. FRANK und K. H. HALL, J. Amer. chem. Soc. 72, 1646 [1950].

9) A. W. CROSSLEY und W. R. PRATT<sup>1)</sup> geben etwa 45% beim Chlorieren mit PCl<sub>3</sub> an; nach ihrer Vorschrift konnten nur minimale Ausbeuten erzielt werden. SOCl<sub>2</sub> gab noch schlechtere Ausbeuten.

Derivate des *Gemisches*:

*Phenylurethan*, einmal aus niedrig siedendem Petroläther, Schmp. 50–70°, klar bei 78°. *Saures Phthalat*, einmal aus Ligroin/Chloroform (9:1), Schmp. 99–106°, klar bei 108°; erst achtmaliges weiteres Kristallisieren liefert reines *cis-Phthalat*, Schmp. 114.5°. *3.5-Dinitrobenzoat*, Schmp. 78–87°.

*1-Isopropyl-cyclohexanon-(3)*: Aus 150 g *1-Isopropyl-cyclohexanol-(3)* wurden durch Oxydation mit BECKMANNscher Mischung<sup>10)</sup> 107 g (72% d. Th.) Keton vom Sdp.<sub>16</sub> 96–100° erhalten.  $d_4^{20}$  0.9183,  $n_D^{20}$  1.4569,  $MR_D$  41.66 (ber. 41.57),  $\lambda_{\max}$  in n-Hexan bei 286 m $\mu$ . *Semicarbazon*, Schmp. 188–189°.

Das Keton geht beim Destillieren sowie unter dem Einfluß von Alkali sehr leicht Selbstkondensation ein.

*Reduktionen von 1-Isopropyl-cyclohexanon-(3)*

a) *Mit Lithiumaluminiumhydrid*: Eine 0.1 m LiAlH<sub>4</sub>-Lösung wurde aus LiH- und AlBr<sub>3</sub>-Ampullen in wasserfreiem Äther bereitet. Ohne daß der Äther ins Sieden geriet, wurden 14.2 g (0.1 Mol) Keton in 100 ccm Äther tropfenweise zugefügt. Die Aufarbeitung lieferte 13.0 g (91% d. Th.) vom Sdp.<sub>18</sub> 106–107.5°,  $n_D^{20}$  1.4658. Das Reaktionsprodukt enthielt nach der Gaschromatographie 95% *cis*- und 5% *trans*-Isomeres.

*Phenylurethan*, Schmp. 65–79°, aus Petroläther reines *cis*-Isomeres. *Saures Phthalat*, Schmp. 98–107°; 8 mal aus Ligroin/Chloroform (9:1) reines *cis*-Isomeres. *3.5-Dinitrobenzoat* (roh), Schmp. 76–87°. *Saures Succinat* (roh), Schmp. 36–48°.

b) *Mit Raney-Nickel*: 30 g Keton, in 200 ccm Methanol gelöst, wurden mit 1 g Katalysator bei 140° und 120 at während 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. hydriert. Erhalten wurden 24.0 g (79% d. Th.) vom Sdp.<sub>15</sub> 101–105°,  $n_D^{20}$  1.4652. Das Reaktionsprodukt enthielt 50% *cis*- und 50% *trans*-Isomeres (Gaschromatographie).

*Phenylurethan* (roh), Schmp. 42–52°, *Saures Phthalat*, Schmp. 89–97°, *3.5-Dinitrobenzoat*, Schmp. 67–75°.

c) *Mit Platinmohr*: 10 g Keton wurden in einer Mischung von 90 ccm reinstem Eisessig und 10 ccm konz. Chlorwasserstoffsäure mit 1.0 g Platinmohr nach WILLSTÄTTER in 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. hydriert. Nach Verseifung gebildeten Essigsäureesters wurden erhalten 6 g (60% d. Th.) vom Sdp.<sub>15</sub> 100.5–102°,  $n_D^{20}$  1.4655. Das Reaktionsprodukt enthielt 27% *cis*- und 73% *trans*-Isomeres (Gaschromatographie).

*Phenylurethan* (roh), Schmp. 64–69°. *Saures Phthalat*, Schmp. 72–80°. *3.5-Dinitrobenzoat*, Schmp. 47–65°.

d) *Mit Aluminiumisopropylat*

1. *Mit dest. Isopropylat*: 8 g *1-Isopropyl-cyclohexanon-(3)*, gelöst in 20 ccm Isopropylalkohol, wurden mit einer Lösung von 5.0 g frisch dest. Aluminiumisopropylat versetzt und in gelindem Sieden gehalten, wobei gebildetes Aceton durch einen Kühler von 70° langsam abdestillierte. Nach 8 Stdn. war kein Aceton mehr nachweisbar. Eine Hälfte des Reaktionsproduktes wurde sofort, die andere nach 16 Stdn. weiteren Siedens aufgearbeitet. In beiden Fällen war das Reaktionsprodukt ketonfrei (UV) und bestand nach dem Gaschromatogramm aus 76% *cis*- und 24% *trans*-*1-Isopropyl-cyclohexanol-(3)*.

2. *Mit Isopropylat nach Lund*<sup>11)</sup>: 10 g Keton, gelöst in einer 1 m Lösung von Aluminiumisopropylat, wurden 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht, sodann wie oben sich bildendes Aceton abdestilliert, das erst nach 96 Stdn. nicht mehr nachweisbar war. Die Aufarbeitung nach

<sup>10)</sup> W. E. BACHMANN und E. K. RAUNIO, J. Amer. chem. Soc. 72, 2531 [1950].

<sup>11)</sup> H. LUND, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1520 [1937].

117 Stdn. gab 7 g (69% d. Th.) vom Sdp.<sub>12</sub> 93–95°,  $n_D^{20}$  1.4655, leicht gelblich gefärbt, wohl durch Spuren Phoron<sup>12)</sup>. Nach dem Gaschromatogramm bestand das Reaktionsprodukt aus 84% cis- und 16% trans-Alkohol.

e) Mit Natrium und Alkohol: 8.5 g Keton, in 130 ccm absol. Äthanol gelöst, wurden mit 10 g Natrium reduziert. Erhalten wurden 5.5 g (64% d. Th.) vom Sdp.<sub>18</sub> 106–109°,  $n_D^{20}$  1.4654. Nach dem Gaschromatogramm 91% cis-, 9% trans-Alkohol.

#### Umlagerungen

a) Mit Aluminiumisopropylat: Die Lösung von 4 g eines aus 57.8% des cis- und 42.2% des trans-Isomeren bestehenden Gemisches in 40 ccm Isopropylalkohol wurde mit 2.5 g krist. Aluminiumisopropylat und 6 Tropfen trockenen Acetons in einem auf 105° aufgeheizten Ölbad 187 Stdn. in schwachem Sieden gehalten, während alle 24 Stdn. 3 Tropfen Aceton zugegeben wurden. Erhalten wurden 2.5 g vom Sdp.<sub>12</sub> 93–94°,  $n_D^{20}$  1.4652, nach dem Gaschromatogramm 80% cis-, 20% trans-Alkohol.

b) Mit Natrium: 5 g eines aus 52% des cis- und 48% des trans-Isomeren bestehenden Gemisches wurden mit 50 g reinstem Paraffinöl und 1 g Natrium unter Feuchtigkeitsausschluß im Stickstoffstrom 285 Stdn. auf  $200 \pm 2^\circ$  gehalten. Das Reaktionsprodukt<sup>13)</sup>; Sdp.<sub>12</sub> 93–94°,  $n_D^{20}$  1.4653, enthielt nach der Gaschromatographie cis- und trans-Alkohol im Verhältnis 93.4 : 6.6, daneben etwas Keton.

Reindarstellung der cis-trans-isomeren 1-Isopropyl-cyclohexanole-(3): Die Trennung der Isomeren gelang glatt durch Destillation unter 15 Torr über eine Drehbandkolonne mit einer etwa 40 theoret. Böden entsprechenden Trennwirkung. Zur Trennung wurden 45 g des durch Hydrierung mit Raney-Nickel erhaltenen Isomerengemisches eingesetzt. Von 24 in Mengen von 1–2 g aufgefangenen Fraktionen bestanden die Fraktionen 4–11, Sdp.<sub>15</sub> 101°,  $n_D^{20}$  1.4658–1.4660, insgesamt 13.8 g, aus praktisch reinem trans-Isomerem, die Fraktionen 18–23, insgesamt 12.3 g, aus praktisch reinem cis-Isomerem.

Die letzte Reinigung erfolgte über die sauren Phthalate; das cis-Phthalat wurde aus Ligroin/Chloroform (9 : 1), das trans-Phthalat aus Petroläther Sdp. 50–70° umkristallisiert.

Die Viskositäten wurden bei  $30.0 \pm 0.1^\circ$  in einem OSTWALD-Viskosimeter bestimmt, das mit 60-proz. Rohrzuckerlösung bei 25 und 30° geeicht war. Die Messung der Dielektrizitätskonstanten erfolgte mit einem Dielektrikometer Haardt & Co. mit Meßzelle Typ N 752 bei  $20.0 \pm 0.1^\circ$ .

Derivate (Schmpp. s. S. 97):

Phenylurethan (aus Petroläther Sdp. 50–70°)

$C_{16}H_{23}NO_2$  (260.4) Ber. N 5.38 Gef. N cis- 5.35; trans- 5.35

Saures Phthalat

$C_{17}H_{22}O_4$  (290.4) Ber. C 70.32 H 7.64 Gef. cis- C 70.35 H 7.56; trans- C 70.43 H 7.66

3,5-Dinitrobenzoat (cis- aus Petroläther Sdp. 30–50°; trans- aus Äthanol)

$C_{16}H_{20}N_2O_6$  (336.4) Ber. N 8.33 Gef. N cis- 8.42 trans- 7.81

Saures Succinat (aus Petroläther Sdp. 30–50°)

$C_{13}H_{22}O_4$  (242.3) Ber. C 64.42 H 9.15 Gef. cis- C 64.48 H 9.03

Toluolsulfonat (aus Petroläther Sdp. 30–50°)

$C_{16}H_{24}O_3S$  (296.4) Ber. S 10.82 Gef. S cis- 10.55; trans- 10.70

<sup>12)</sup> Vgl. W. HÜCKEL und G. NÄHER, Chem. Ber. 91, 792 [1958].

<sup>13)</sup> Aufarbeitung nach W. HÜCKEL und A. HUBELE, Liebigs Ann. Chem. 613, 27, und zwar S. 39–40 [1958].

## Äthanolyse der Toluolsulfonate (Auswahl von Meßwerten [je 7–9])

Temp.	mg Ester je 100 ccm	Zeit (Min.)	umgesetzter Ester mg/5 ccm	Umsatz %	ungesättigter K. W. in %	% d. Umsatzes	RG-Konstante $k_1$ (Sek. <sup>-1</sup> )
a) <i>cis</i> -Form							
50°	336.3	8595	5.4	31.85	11.5	36.1	8.20
		15855	8.6	51.0	20.4	39.9	7.16
	Halbwertszeit 15200			Mittelwerte		39	$7.18 \pm 0.14 \cdot 10^{-7}$
60°	226.2	4260	5.5	48.9	22.4	45.8	2.79
		7440	7.7	69.0	31.6	45.8	2.48
	Halbwertszeit 4200			Mittelwerte		46	$2.54 \pm 0.09 \cdot 10^{-6}$
75°	337.6	492	6.1	36.0	—	—	1.61
		1170	11.3	66.8	—	—	1.58
	Halbwertszeit 732			Mittelwerte			$1.63 \pm 0.13 \cdot 10^{-5}$
b) <i>trans</i> -Form							
50°	316.7	1440	3.0	19.0	14.0	73.7	2.89
		4320	8.0	50.5	35.5	70.3	2.96
	Halbwertszeit 4300			Mittelwerte		80	$2.83 \pm 0.04 \cdot 10^{-6}$
60°	256.3	950	5.5	43	31.7	75.5	9.4
		1200	6.6	51.4	40.5	81.3	9.6
	Halbwertszeit 1200			Mittelwerte		82	$9.9 \pm 0.02 \cdot 10^{-6}$
				Andere Meßreihe			$9.8 \pm 0.03 \cdot 10^{-6}$
75°	292.8	115	4.2	37.6	23.2	80.5	4.87
		300	8.7	59.6	47.5	79.7	5.06
	Halbwertszeit 230			Mittelwerte		79	$5.01 \pm 0.08 \cdot 10^{-5}$
Aktivierungsenergien			$q^{60/50}$		$q^{75/60}$		Mittel
	<i>cis</i> -		26.9		28.4		27.7
	<i>trans</i> -		26.2		24.8		25.5

## KURT ISSLEIB und HANS-MARTIN MÖBIUS

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, VI<sup>1)</sup>Reaktionen der Alkaliphosphide,  $\text{MePR}_2$ , mit Äthylenoxyd

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Jena

(Eingegangen am 4. Juli 1960)

Äthylenoxyd setzt sich mit Alkaliphosphiden des Typs  $\text{MePR}_2$  unter Bildung entsprechender  $\beta$ -Hydroxyäthyl-phosphine,  $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{PR}_2$ , um. Sie liefern mit Ausnahme des  $\beta$ -Hydroxyäthyl-dicyclohexylphosphins die für tert. Phosphine charakteristischen Additionsreaktionen. Obwohl sich die  $\beta$ -Hydroxyäthylgruppe nicht benzoylieren läßt, kann sie nach ZEREWITINOW und infrarot-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Konstitution des  $\beta$ -Hydroxyäthyl-diphenylphosphins wird auf chemischem Wege ermittelt.

Bei der Wechselwirkung des Äthylenoxyds mit  $(\text{RO})_2\text{PONa}^2)$  sowie mit  $\text{PH}_3$  und  $\text{NaNH}_2^2)$  resultierten als Endprodukte  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH})_3$ ,

<sup>1)</sup> V. Mitteil.: K. ISSLEIB und G. THOMAS, Chem. Ber. 93, 803 [1960].

<sup>2)</sup> Lit.-Zit., G. M. KOSOLAPOFF, Organophosphorus Compounds, John Wiley & Sons, Inc., New York 1950, S. 14 und 127.