

WALTER HÜCKEL und KLAUS THIELE

3-Äthyl-cyclohexanol. Äthanolyse von *cis*- und *trans*-3-tert.-Butyl-cyclohexanol-toluolsulfonat

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 17. Januar 1961)

Eine Synthese des 3-Äthyl-cyclohexanols, die vom 3-Nitro-acetophenon ausgeht und über das 3-Acetyl-phenol führt, wird beschrieben. Die *cis-trans*-Isomeren werden durch Destillation getrennt und charakterisiert. Die Äthanolyse der 3-tert.-Butyl-cyclohexanol-toluolsulfonate wird kinetisch verfolgt und mit der der Toluolsulfonate von anderen 3-alkylierten Cyclohexanolen verglichen. Da das Verhältnis der Solvolysekonstanten $k_{trans}:k_{cis}$ sich mit der Größe des Alkyls kaum ändert, können die mit der Größe des Alkyls beim *cis*- wie beim *trans*-Isomeren gesetzmäßig zunehmenden Solvolysekonstanten nicht durch eine Änderung des Verhältnisses von Konstellationsisomeren erklärt werden.

Im IR-Spektrum zeigen 3-Methyl- und 3-Isopropyl-cyclohexanol einen charakteristischen Unterschied in der um 1000/cm liegenden Bande, die der ν_C-O -Dehnungsschwingung zuzuordnen ist: Beim 3-Methyl-cyclohexanol erscheint sie fast symmetrisch aufgespalten, beim 3-Isopropyl-cyclohexanol ist sie einheitlich¹⁾. Dieser Unterschied besteht sowohl bei den *cis*-Isomeren mit ihrer im Äquatorialgebiet liegenden Bande wie bei den *trans*-Isomeren mit ihrer im Axialgebiet liegenden. Deswegen sollten nun auch das 3-Äthyl-cyclohexanol und das 3-tert.-Butyl-cyclohexanol in die Untersuchung einbezogen werden. Während es für das letztere ein wenn auch etwas umständliches Herstellungsverfahren gibt²⁾, sind die isomeren 3-Äthyl-cyclohexanole noch unbekannt³⁾. Da ihre Gewinnung durch Reduktion des 3-Äthyl-cyclohexanons, das durch Destillation der β -Äthyl-pimelinsäure mit Kalk erhalten worden ist⁴⁾, zu mühselig erschien, ferner 3-Äthyl-phenol in Deutschland technisch nicht zugänglich ist, wurde folgender Weg zu seiner Synthese beschritten, für den Vorarbeiten beim 4-Isomeren vorlagen³⁾:

3-Nitro-acetophenon wurde zum 3-Amino-acetophenon hydriert, dieses diazotiert und zum 3-Acetyl-phenol verköcht, das bei der Druckhydrierung mit Raney-Nickel ein nach der Gaschromatographie aus 57% *cis*- und 43% *trans*-Form bestehendes 3-Äthyl-cyclohexanol gab. Die Ausbeute lag in jeder Reaktionsstufe zwischen 64 und

	Schmp.	Sdp. ₁₄	d_4^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	MR (ber. 38.47)	η_{30} (cP)	ϵ_{20}
<i>cis</i> -	—	93°	0.9141	0.9069	1.4600	38.42	21.2	13.6
<i>trans</i> -	-11 bis -10°	87°	0.9183	0.9106	1.4610	38.31	16.9	5.2

1) W. HÜCKEL und Y. RIAD, Liebigs Ann. Chem. **637**, 33 [1960].

2) S. WINSTEIN und N. J. HOLNESS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5562 [1955].

3) Ein Gemisch der Isomeren ist von H. E. UNGNADE und A. D. MCLAREN durch Hydrierung eines technischen 3-Äthyl-phenols erhalten worden, J. Amer. chem. Soc. **66**, 118 [1944].

4) J. V. BRAUN, L. MANNES und M. REUTER, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1499 [1933].

76% d. Th. Das Isomerengemisch ließ sich durch Destillation ebenso glatt trennen wie Gemische der isomeren 3-Isopropyl- und 3-tert.-Butyl-cyclohexanole. Die reinen Isomeren besitzen die in vorstehender Tabelle zusammengestellten Eigenschaften.

Die Regel von AUWERS-SKITA ist, wie für ein 1.3-Derivat zu erwarten, mit Ausnahme des Siedepunktes ins Gegenteil verkehrt. Bemerkenswert ist der erhebliche Unterschied in der Dielektrizitätskonstante; das Verhältnis $\epsilon_{cis} : \epsilon_{trans}$ liegt zwischen dem für die isomeren 3-Methyl- und 3-Isopropyl-cyclohexanole:

Methyl- 16.5 : 8.05 = 2.1; Äthyl- 13.6 : 5.2 = 2.7; Isopropyl- 11.1 : 3.7 = 3. Die Verhältnisse in den Viskositäten $\eta_{cis} : \eta_{trans}$ nehmen in der gleichen Reihe nur wenig zu bei etwas steigenden Absolutwerten.

Im Geruch heben sich die beiden 3-Äthyl-cyclohexanole scharf von den 3-Isopropyl- und 3-tert.-Butyl-cyclohexanolen ab. Am auffallendsten ist beim *trans*-Isomeren, dessen Geruch cyclohexanolartig ist, das Fehlen des dumpfen, stark anhaftenden Geruches, den man beim *trans*-3-Isopropyl-cyclohexanol und, merklich abgeschwächt, auch beim *trans*-3-tert.-Butyl-cyclohexanol findet. *cis*-3-Äthyl-cyclohexanol erinnert nicht im entferntesten an Cyclohexanol, wohl aber an *cis*-3-Isopropyl-cyclohexanol, welches aber erfrischender riecht; sein Geruch wird, zumal anfangs, stechend empfunden. *cis*-3-tert.-Butyl-cyclohexanol besitzt auffallenderweise auch eine dumpfe, aber schwächer ausgesprochene Geruchskomponente wie sein *trans*-Isomeres, riecht aber im ganzen etwas erfrischender als dieses. Die 4-tert.-Butyl-cyclohexanole, von denen die *cis*-Form an das *trans*-3-tert.-Butyl-cyclohexanol erinnert, besitzen beide einen sehr schwachen Geruch.

Im IR-Spektrum erscheinen *cis*- und *trans*-3-Äthyl-cyclohexanol konstellativ einheitlich. Die bei den isomeren 3-Methyl-cyclohexanolen zu beobachtende Aufspaltung¹⁾ der C—O-Dehnungsschwingungsbande, die für die *cis*-Form des 3-Äthyl-cyclohexanols bei 1038/cm, für die *trans*-Form bei 968/cm liegt, ist eben noch angedeutet; von einer nahezu symmetrischen Aufspaltung, wie sie beim 3-Methyl-cyclohexanol vorliegt, kann keine Rede sein. Im IR-Spektrum der beiden 3-tert.-Butyl-cyclohexanole ist diese Bande (*cis*- 1058, *trans*- 970/cm) einheitlich wie bei den 3-Isopropyl-cyclohexanolen (*cis*- 1041, *trans*- 970/cm).

Über diese Spektren wird im Zusammenhang mit den Spektren anderer Sechsringalkohole ohne Nachbarsubstituenten an anderer Stelle eingehend berichtet werden; dort wird auch die Zuordnung der 1038/cm-e-Bande und 968/cm-a-Bande zur C—O-Dehnungsschwingung näher begründet.

Die Alkoholyse der Toluolsulfonate ist bei den 3-Äthyl-cyclohexanolen nicht studiert worden, weil sie nichts Besonderes erwarten läßt. Dagegen ist die Reihe durch die Alkoholyse der 3-tert.-Butyl-cyclohexanole, für die WINSTEIN und HOLNESS²⁾ nur die Acetolyse gemessen haben, vervollständigt worden. Dabei hat sich ergeben, daß mit zunehmender Größe des 3-ständigen Alkyls die Solvolyskonstante wächst, und zwar für das *cis*- und das *trans*-Isomere recht gleichmäßig, so daß sich das Verhältnis $k_{trans} : k_{cis}$ kaum ändert. Das läßt die Übersicht auf S. 2029 über die bei 50° ausgeführten Messungen, welche auch die Mengen gebildeten Cycloolefins sowie die Aktivierungsenergien enthält, erkennen.

Es ist also unmöglich, die beobachteten Geschwindigkeitsverhältnisse durch eine Änderung des Verhältnisses von axialem : äquatorialem Konstellationsisomeren als Folge zunehmend höherer Alkylierung zu erklären. Denn dabei sollte das *cis*- wie das

trans-Isomere konstellativ einheitlicher werden, für ersteres mithin die Konstante ab-, für letzteres zunehmen und der Quotient $k_{trans}:k_{cis}$ größer werden, anstatt nahezu unverändert zu bleiben.

3-Substituent	$k_{50} \cdot 10^{-6}$	Quotient	Cycloolefin, %	q
Methyl	$\frac{trans}{cis} = \frac{2.25}{0.61} = 3.69$	3.69	67	24.5
			55	27.5
Isopropyl	$\frac{trans}{cis} = \frac{2.83}{0.72} = 3.94$	3.94	80	25.6
			39	27.8
tert.-Butyl	$\frac{trans}{cis} = \frac{3.64}{0.975} = 3.73$	3.73	80	25.4
			40	26.4
4-tert.-Butyl ²⁾	$\frac{cis}{trans} = \frac{4.18}{1.07} = 3.9$	3.9	—	—

Das axiale *trans*-Isomere liefert beim 3-Isopropyl- wie beim 3-tert.-Butyl-cyclohexanol mit 80% doppelt so viel Cycloolefin wie das äquatoriale *cis*-Isomere; beim 3-Methyl-cyclohexanol sind die Unterschiede geringer.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3-Nitro-acetophenon wurde durch Nitrieren von Acetophenon mit Nitriersäure bei -5° bis 0° gewonnen⁵⁾, nach 5maligem Umkristallisieren des Rohproduktes Schmp. $76-78^{\circ}$; Ausb. 260 g aus 295 g Acetophenon (64%; Lit.⁵⁾: 55% d. Th.).

*3-Amino-acetophenon*⁶⁾: 100 g *3-Nitro-acetophenon* in 400 ccm Methanol wurden mit 2 g Raney-Nickel bei $50-70^{\circ}$ und 50 at in 4 Stdn. hydriert. Erhalten wurden 61 g (74% d. Th.) vom Schmp. $93-94^{\circ}$.

*3-Acetyl-phenol*⁷⁾: 61 g *3-Amino-acetophenon*, in Schwefelsäure aus 460 ccm Wasser und 110 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, wurden bei $+2$ bis $+3^{\circ}$ durch langsames Zutropfen (1 Tropfen/Sek.) einer Lösung von 31 g Natriumnitrit in 315 ccm Wasser diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung ließ man langsam unter Rühren in eine $40-50^{\circ}$ warme Mischung aus 300 ccm Wasser und 100 ccm Schwefelsäure eintropfen; nach 3 Stdn. war die in Stickstoffatmosphäre durchgeführte Verkochung beendet. Das nach dem Abkühlen ausfallende *3-Acetyl-phenol* war nach einmaligem Umkristallisieren rein weiß, Schmp. $93-94^{\circ}$. Ausb. 47 g (76% d. Th.).

3-Äthyl-cyclohexanol: 70 g *3-Acetyl-phenol* wurden in 300 ccm Methanol mit 3 g Raney-Nickel bei 180° unter 150 at während 10 Stdn. hydriert⁸⁾. Zugabe von Alkali änderte weder an der Hydrierzeit noch an der Ausbeute etwas. Erhalten wurden nach einem geringen Vorlauf 45 g (68% d. Th.) vom Sdp.₂₀ $93-104^{\circ}$, n_D^{20} 1.4625, nach gaschromatographischer Analyse 57% *cis*- und 43% *trans*-*3-Äthyl-cyclohexanol*; es hinterließ ein nicht unbeträchtlicher, harziger Destillationsrückstand. Die Fraktionierung von 42 g an einer Drehbandkolonne lieferte 14.5 g *trans*-Isomeres, Sdp.₁₄ 87° , und 16 g *cis*-Isomeres, Sdp.₁₄ 93° , mit einer *cis*-reichen Zwischenfraktion, 7.5 g vom Sdp.₁₄ $87.5-93^{\circ}$.

⁵⁾ B. B. CORSEN und R. K. HAZEN, Org. Syntheses 10, 74, 1930.

⁶⁾ Vgl. C. S. MARVEL, R. E. ALLEN und C. G. OVERBERGER, J. Amer. chem. Soc. 68, 1088 [1946].

⁷⁾ E. BESTHORN, E. BAMHAF und G. JAEGLE, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 3032 Anm. 1 [1894]; H. RUPE und K. v. MAJEWSKI, ebenda 33, 3407 [1900]; Ausbeuten werden nicht angegeben.

⁸⁾ Vgl.³⁾ für 4-Acetyl-phenol \rightarrow 4-Äthyl-cyclohexanol.

Derivate des cis- und trans-3-Äthyl-cyclohexanols

Phenylurethan: *cis*- Schmp. 98.0—99.0° (aus Petroläther Sdp. 50—70); *trans*- Schmp. 73.0—74.0° (aus Petroläther Sdp. 30—50°).

$C_{15}H_{21}NO_2$ (246.3) Ber. N 5.69 Gef. N *cis*- 5.72; *trans*- 5.74

3,5-Dinitrobenzoat: *cis*- Schmp. 80.0—80.5° (aus Petroläther Sdp. 30—50°); *trans*- Schmp. 102.5—103.0° (aus Äthanol).

$C_{15}H_{18}N_2O_6$ (322.3) Ber. N 8.69 Gef. N *cis*- 8.81; *trans*- 8.80

Saures Phthalat: *cis*- Schmp. 115—116° (aus Ligroin); *trans*- nicht kristallin.

$C_{16}H_{20}O_4$ (276.3) Ber. C 69.54 H 7.29 Gef. C 69.71 H 7.39

p-Toluolsulfonat: *cis*- Schmp. 25.5—26°, *trans*- Schmp. 41.0—42.0° (beide aus Petroläther Sdp. 30—50°).

$C_{15}H_{22}O_3S$ (282.4) Ber. S 11.35 Gef. S *trans*- 11.00

Äthanolyse der Toluolsulfonate von cis- und trans-3-tert.-Butyl-cyclohexanol (Auswahl)

Temp.	mg Ester/ 100 ccm	Zeit (Min.)	umgesetzt mg/5 ccm	Umsatz %	K. W. %	% des Umsatzes	k_1 (Sek. ⁻¹)
<i>cis</i> -3-tert.-Butyl-cyclohexanol-toluolsulfonat							
50°	322.6	5595	4.44	27.5	11.5	42	$9.82 \cdot 10^{-7}$
		12765	8.48	52.5	20.2	38	10.00
		16950	10.12	62.7	25.0	40	9.45
Halbwertszeit 12000 Min.				Mittel:		40	$9.75 \pm 0.17 \cdot 10^{-7}$
75°	329.6	305	4.75	28.9	—	—	$1.80 \cdot 10^{-5}$
		630	8.35	50.8	—	—	1.96
		Halbwertszeit 620 Min.		Mittel:		$1.89 \pm 0.03 \cdot 10^{-5}$	
		Aktivierungsenergie $q_{75/50}$		26.4 kcal			
<i>trans</i> -3-tert.-Butyl-cyclohexanol-toluolsulfonat							
50°	308.3	1860	5.28	34.3	27.3	80	$3.42 \cdot 10^{-6}$
		3245	8.07	52.4	41.4	79	3.93
		4285	9.56	62.1	50.5	82	3.64
Halbwertszeit 3030 Min.				Mittel:		80	$3.64 \pm 0.09 \cdot 10^{-6}$
75°	325.4	185	8.32	51.1	—	—	$6.52 \cdot 10^{-5}$
		280	9.78	65.6	—	—	6.22
		Halbwertszeit 175 Min.		Mittel:		$6.29 \pm 0.10 \cdot 10^{-5}$	
		Aktivierungsenergie $q_{75/50}$		25.4 kcal			

3-tert.-Butyl-cyclohexanol wurde nach dem von WINSTEIN und HOLNESS²⁾ angegebenen Verfahren gewonnen, deren Angaben in allen Einzelheiten, auch hinsichtlich der Ausbeuten, bestätigt werden konnten. Die Isomeren wurden jedoch, anders als bei ihnen, durch Destillation an einer Drehbandkolonne getrennt.

Derivate der 3-tert.-Butyl-cyclohexanole

Da sich beim Schmelzpunkt des *trans*-3-tert.-Butyl-cyclohexanols wie seines Toluolsulfonates eine Diskrepanz zu den Angaben von WINSTEIN und HOLNESS²⁾ ergab, wurden *cis*- wie *trans*-Form noch durch mehrere Derivate charakterisiert.

cis-3-tert.-Butyl-cyclohexanol: Schmp. 40—41° (in Übereinstimmung mit WINSTEIN und HOLNESS²⁾), große, derbe Kristalle.

trans-3-tert.-Butyl-cyclohexanol: Schmp. 62.5–63° (WINSTEIN und HOLNESS²⁾ 48°), feine, rasch kristallisierende Nadelchen (aus Petroläther Sdp. 50–70°).

Phenylurethan: *cis*- Schmp. 72.0–72.5° (aus Petroläther Sdp. 30–50°); *trans*- Schmp. 98.5–99.0° (aus Petroläther Sdp. 50–70°).

$C_{17}H_{25}NO_2$ (274.4) Ber. N 5.11 Gef. N *cis*- 5.26; *trans*- 5.42

3.5-Dinitrobenzooat: *cis*- Schmp. 144.5–145.0°, *trans*- Schmp. 98.0–98.5° (beide aus Äthanol).

$C_{17}H_{22}N_2O_6$ (350.4) Ber. N 7.99 Gef. N *cis*- 7.92; *trans*- 8.10

Saures Phthalat: *trans*- Schmp. 154.0–154.5° (in Übereinstimmung mit WINSTEIN und HOLNESS²⁾).

p-Toluolsulfonat: *cis*- Schmp. 58.5–59.5° (in Übereinstimmung mit WINSTEIN und HOLNESS²⁾) (aus Petroläther Sdp. 30–50°); *trans*- Schmp. 45.0–46.0° (aus Petroläther Sdp. 30–50°) (WINSTEIN und HOLNESS²⁾ Schmp. 33.0–35.0°).

WALTER STROHMEIER und DIETER VON HOBE

Reaktionsmechanismus und Quantenausbeute bei der photochemischen Darstellung von Di-Substitutionsprodukten der Metallhexacarbonyle

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 20. Januar 1961)

Untersucht wurde der Reaktionsmechanismus bei der photochemischen Darstellung von Di-Substitutionsprodukten der Metallhexacarbonyle aus $M(CO)_6$ bzw. $M(CO)_5D$. Der primäre photochemische Akt besteht in der Dissoziation der angeregten Molekel $\{M(CO)_6\}^*$ bzw. $\{M(CO)_5D\}^*$ in CO und $\{M(CO)_5\}$ bzw. $\{M(CO)_4D\}$. In die Elektronenlücke des intermediär entstehenden Dissoziationsproduktes $\{M(CO)_5\}$ bzw. $\{M(CO)_4D\}$ lagert sich in einer Dunkelreaktion je nach den Reaktionsbedingungen entweder der im Überschuß vorhandene Elektronendonator D ein, oder das intermediäre Produkt rekombiniert wieder mit CO zur Ausgangssubstanz zurück. — Die Kenntnis der Reaktionsmechanismen, welche diskutiert werden, ermöglichen es, die photochemische Reaktion gezielt auf die Bildung der Mono- oder Di-Substitutionsprodukte zu lenken. — Die Quantenausbeuten der photochemischen Reaktion wurden untersucht und der Einfluß des Zentralatoms in $M(CO)_6$ auf den Reaktionsablauf festgestellt.

Bestrahlt man die Lösung eines Metallhexacarbonyls $M(CO)_6$ in Gegenwart eines Elektronendonators D mit dem UV-Licht eines Quecksilberhochdruckbrenners, so entsteht nach (1) zunächst das Mono-Substitutionsprodukt $M(CO)_5D$. Mit dieser präparativen Methode können Derivate der Hexacarbonyle dargestellt werden, bei welchen D eine aliphatische oder aromatische Stickstoffbase, ein Nitril oder ein Äther ist¹⁾.



1) a) W. STROHMEIER und KL. GERLACH, Z. Naturforsch. **15b**, 413 [1960]; b) Chem. Ber. **93**, 2087 [1960]; c) W. STROHMEIER, KL. GERLACH und G. MATTHIAS, Z. Naturforsch. **15b**, 621 [1960]; d) W. STROHMEIER, KL. GERLACH und D. VON HOBE, Chem. Ber. **94**, 164 [1961]; e) W. STROHMEIER, G. MATTHIAS und D. VON HOBE, Z. Naturforsch. **15b**, 813 [1960].