

## Wasserstoffbrückeneffekte in den Massenspektren der 5-Methyl-1,3-cyclohexandiole

Fritz Johann Winkler<sup>1)\*</sup> und Alexander V. Robertson

Department of Organic Chemistry, University of Sydney,  
Sydney, N. S. W. 2006, Australia

Eingegangen am 25. Juni 1975

Die Massenspektren der epimeren 5-Methyl-1*r*,3-*cis*-cyclohexandiole **3** und **4** und ihrer *O*,*O'*-D<sub>2</sub>-Derivate zeigen, daß die H<sub>2</sub>O-Abspaltung unter Verlust beider OH-Wasserstoffatome selektiv von der 5-CH<sub>3</sub>-Konfiguration abhängt und etwa proportional zu dem vor der Ionisierung vorliegenden Konformerenanteil mit intramolekularer H-Brücke erfolgt. Offenbar läuft in den H-verbrückten Molekül-Ionen die H<sub>2</sub>O-Eliminierung schneller ab als die Ringinversion unter Öffnung der H-Brücke. Dieser Effekt wird auch bei verwandten cyclischen *cis*-Diole und ihren Monomethyläthern beobachtet.

### Hydrogen Bridge Effects in the Mass Spectra of the 5-Methyl-1,3-cyclohexanediols

The mass spectra of the epimeric 5-methyl-1*r*,3-*cis*-cyclohexanediols **3** and **4** and their *O*,*O'*-D<sub>2</sub>-derivatives show that the H<sub>2</sub>O elimination with loss of both OH hydrogen atoms selectively depends on the 5-CH<sub>3</sub> configuration, and parallels the portion of conformers with intramolecular hydrogen bridge before ionization. Apparently in the H-bridged molecular ions the H<sub>2</sub>O elimination occurs more rapidly than ring inversion with cleavage of the H-bridge. This effect is also observed for related cyclic *cis*-diols and their monomethyl ethers.

Eine der am längsten bekannten stereospezifischen Fragmentierungen in der organischen Massenspektrometrie ist die Wasserabspaltung cyclischer *cis*-Diole unter Beteiligung beider Hydroxylgruppen. Diese Reaktion ist am Auftreten von  $[M - D_2O]^+$ -Ionen in den Spektren der *O*,*O'*-D<sub>2</sub>-Derivate erkennbar. Bei diesen Eliminierungen durchläuft das *cis*-1,4-Cyclohexandiol<sup>2)</sup> die Twistkonformation **1** als Übergangszustand und das *cis*-1,3-Cyclohexandiol<sup>3)</sup> die Sesselkonformation **2**. Die *trans*-Isomeren der 1,4- und 1,3-Cyclohexandiole sind aus sterischen Gründen zu einer transannularen Wechselwirkung der Hydroxylgruppen nicht befähigt; diese *trans*-Diole geben jedoch eine stereoselektive 1,4- bzw. 1,3-Wasserabspaltung<sup>2, 3)</sup>. Bei den 1,2-Cyclohexandiole<sup>4)</sup> geht die Stereospezifität der  $[M - H_2O]^+$ -Ionen weitgehend verloren wegen energetisch begünstigter Ringspaltungen in der Glycolgruppierung<sup>5)</sup> und wegen der Ähnlichkeit der möglichen Ringkonformationen.

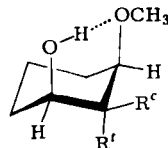
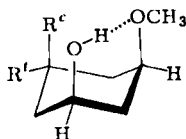
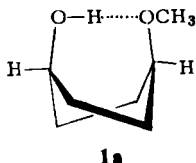
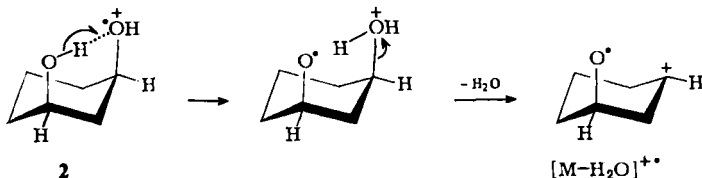
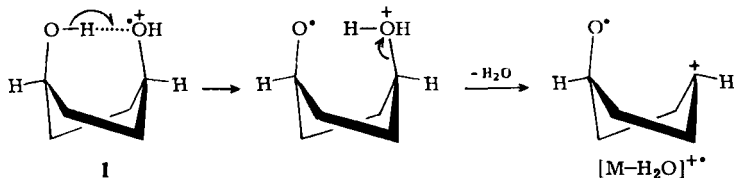
<sup>1)</sup> Gegenwärtige Adresse: Institut für Chemie Weihenstephan, Technische Universität München, D-8050 Freising-Weihenstephan.

<sup>2)</sup> C. G. Macdonald, J. S. Shannon und G. Sugowdz, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 807.

<sup>3)</sup> H. F. Grützmacher und R. Schubert, zitiert bei H. F. Grützmacher, *Suom. Kemistil. A* **46**, 50 (1973), Übersichtsartikel.

<sup>4)</sup> A. Buchs, *Helv. Chim. Acta* **51**, 688 (1968); S. Sasaki, Y. Itagaki, H. Abe, K. Nakanishi, T. Suga, T. Shishihori und T. Matsuura, *Org. Mass Spectrom.* **1**, 61 (1968).

<sup>5)</sup> F. J. Winkler und H. F. Grützmacher, *Org. Mass Spectrom.* **3**, 1139 (1970).



	3a	4a
R <sup>c</sup>	Me	H
R <sup>t</sup>	H	Me

	6a	7a
R <sup>c</sup>	Me	H
R <sup>t</sup>	H	Me

Aus den IR-Spektren cyclischer *cis*-Diole in Lösung ist das Auftreten intramolekularer Wasserstoffbrücken bekannt<sup>6)</sup>. Die Massenspektren mit chemischer Ionisation zeigen das Vorliegen intramolekularer Protonenbrücken in den  $MH^+$ -Ionen derartiger *cis*-Diole<sup>7)</sup>. Bei der Elektronenionisation dieser Diole spielen H-Brücken für die  $H_2O$ -Abspaltung unter Verlust beider Hydroxyl-H-Atome anscheinend ebenfalls eine wichtige Rolle<sup>8)</sup>. In Formel 1 und 2 sind derartige H-verbrückte Übergangszustände von Molekül-Ionen  $M^+$  wiedergegeben.

Der H-verbrückte Übergangszustand der Molekül-Ionen 1 und 2 ist im Hinblick auf die konformative Ausrichtung der reagierenden Gruppen bereits vollständig vorgeformt in den Ausgangsmolekülen, die in einer Konformation mit intramolekularer Wasserstoffbrücke vorliegen. Eine ähnlich weitgehende konformative Vorbildung des aktivierten Komplexes im Molekülgrundzustand ist gegeben bei der 1,3-diaxialen Wasser- bzw. Alkoholeliminierung der 2- und 5-substituierten *trans*-1,3-Cyclohexandiol-alkyläther; hier führt diese sterische Situation zur konformativen Kontrolle der Produktverteilung

<sup>6)</sup> S. N. Vinogradov und R. H. Linnell, *Hydrogen Bonding*, Van Nostrand Reinhold Company, New York 1971.

<sup>7)</sup> F. J. Winkler und F. W. McLafferty, *Tetrahedron* **30**, 2971 (1974).

<sup>8a)</sup> S. Meyerson und A. W. Weitkamp, *Org. Mass Spectrom.* **1**, 659 (1968), Übersichtsartikel. —

<sup>8b)</sup> H. F. Grützmacher und K. H. Fechner, *Tetrahedron* **27**, 5011 (1971). — <sup>8c)</sup> H. F. Grützmacher und K. H. Fechner, *Org. Mass Spectrom.* **7**, 753 (1973).

im Massenspektrum<sup>5,9)</sup>. In der vorliegenden Arbeit wurde daher die Wasserabspaltung cyclischer *cis*-Dirole auf konformative Effekte überprüft. Die epimeren 5-Methyl-1*r*,3-*cis*-cyclohexandiole **3** und **4** sind hierfür Modellverbindungen, bei denen die konformativen Einflüsse im Massenspektrum praktisch ohne Überlagerung durch andere Effekte untersucht werden können.

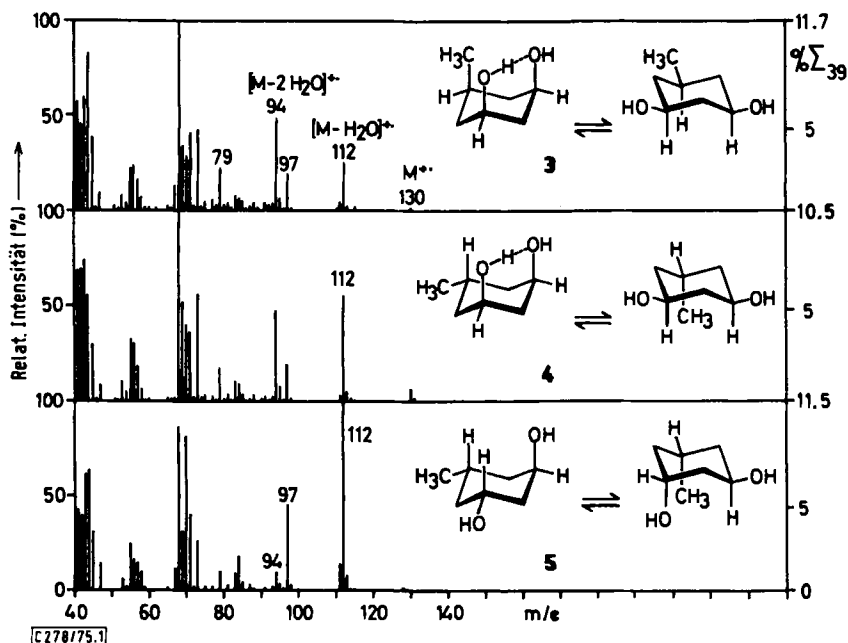


Abb. 70-eV-Massenspektren des 5-*cis*-Methyl-1*r*,3-*cis*-cyclohexandiols (**3**), 5-*trans*-Methyl-1*r*,3-*cis*-cyclohexandiols (**4**) und 5-Methyl-1*r*,3-*trans*-cyclohexandiols (**5**)

Tab. 1. Wasserabspaltung der 5-Methyl-1,3-cyclohexandiole<sup>a)</sup>

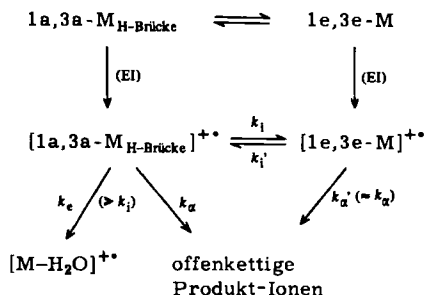
Fragment-Ion	<i>m/e</i>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
$[M - H_2O]^+$	112	2.9 (2.4)	5.8 (5.0)	11.5 (<0.6)
$[M - H_2O - CH_3]^+$	97	2.2 (1.4)	2.0 (1.5)	5.2 (0.7)
$[M - 2 H_2O]^+$	94	5.8 (5.0)	5.0 (4.9)	1.0 (1.0)
$[M - 2 H_2O - CH_3]^+$	79	2.6 (2.6)	1.8 (1.8)	1.2 (1.2)

<sup>a)</sup> Intensitäten in % $\Sigma_{39}$  mit C-13-Korrektur; ( ) = Verlust beider Hydroxyl-H-Atome, berechnet entsprechend der Isotopenverteilung in den Spektren der *O,O'*-D<sub>2</sub>-Derivate.

5-Methyl-1,3-cyclohexandiole **3**–**5**: Die Massenspektren der drei Stereoisomeren sind in der Abb. wiedergegeben und die anhand der *O,O'*-D<sub>2</sub>-Derivate erhaltenen Resultate über die *cis*-spezifische Wasserabspaltung in Tab. 1. Wie *trans*-1,3-Cyclohexan- $[O,O'$ -D<sub>2</sub>]diol<sup>3)</sup> gibt das *trans*-Diol  $[O,O'$ -D<sub>2</sub>]-**5** nur eine unbedeutende D<sub>2</sub>O-Abspaltung (<0.6% $\Sigma_{39}$ ), die aus sterischen Gründen aus offenkettigen Isomeren der Molekül-

<sup>9)</sup> F. J. Winkler und A. V. Robertson, Chem. Ber. 109, 619' (1976), vorstehend.

Ionen erfolgen muß. Die deuterierten *cis*-Dirole [*O, O'*-D<sub>2</sub>]-3 und -4 liefern 2.4 bzw. 5.0%  $\Sigma_{39}$  [M - D<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>-Ionen. Hierin ist vermutlich ebenfalls ein geringer Beitrag offenkettiger Isomeren enthalten ähnlich wie bei 5. Mindestens 80–90% der [M - D<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>-Ionen der *cis*-Dirole besitzen somit eine cyclische Struktur und werden nach dem für 2 formulierten stereospezifischen Mechanismus gebildet. Die epimeren *cis*-Dirole 3 und 4 zeigen einen Intensitätsunterschied vom Faktor 2 für diese Reaktion. Demnach besitzt die Konfiguration der 5-Methylgruppe einen deutlichen Einfluß auf die Eliminierung. Es ist nun zu prüfen, ob es sich hierbei um einen konformativen Effekt handelt.



Schema: Konformationskontrollierte H<sub>2</sub>O-Eliminierung aus intramolekularen H-Brücken in *cis*-1,3-Cyclohexandiolsystemen. — Der sehr geringe Anteil von 1a,3a-M und [1a,3a-M]<sup>+</sup> ohne H-Brücke ist zur Vereinfachung fortgelassen

Das Schema zeigt die kinetischen Beziehungen, die die Verteilung cyclischer und offenkettiger Produkt-Ionen in den Massenspektren des *cis*-1,3-Cyclohexandiols und ähnlicher *cis*-Diolverbindungen bestimmen; formal liegen die gleichen Verhältnisse vor wie bei der stereoselektiven Aldehydeliminierung der analogen *cis*-Dioldialkyläther<sup>9)</sup>. Das Gleichgewicht der H-verbrückten 1,3-diaxialen Ausgangsmoleküle 1a,3a-M<sub>H-Brücke</sub> und der 1,3-diäquatorialen Konformeren 1e,3e-M wird durch die Ionisierung unmittelbar nicht verändert (Franck-Condon-Prinzip). Die Ausbeute an cyclischen [M - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>-Ionen unter Verlust beider Hydroxyl-H-Atome ergibt sich somit aus der Konkurrenz folgender Prozesse: stereoselektive H<sub>2</sub>O-Eliminierung (Reaktionskonstante *k<sub>e</sub>*), Ringspaltung in α-Stellung zu HO-Gruppe (*k<sub>α</sub>*) und Ringinversion (*k<sub>i</sub>*) in den Molekül-Ionen [1a,3a-M<sub>H-Brücke</sub>]<sup>+</sup> und andererseits α-Spaltung (*k'<sub>α</sub>*) und Inversion (*k'<sub>i</sub>*) in den [1e,3e-M]<sup>+</sup>-Konformeren. Die α-Spaltungen sollten hierbei wegen ihrer relativ hohen Aktivierungsenergie unabhängig sein von der Ringkonformation (*k<sub>α</sub>* ≈ *k'<sub>α</sub>*).

Es sind nun zwei Grenzfälle A und B für die Produktkontrolle möglich:

A. Die Ringinversionen verlaufen schneller als die Fragmentierungen: *k<sub>e</sub>* ≪ *k<sub>i</sub>* ≫ *k<sub>α</sub>*, *k'<sub>i</sub>* ≫ *k'<sub>α</sub>*. Dann bestimmt das Verhältnis von *k<sub>e</sub>* zu *k<sub>α</sub>* die Ionenausbeuten nach dem Curtin-Hammett-Prinzip unabhängig von der Konformerenverteilung.

B. Die Zerfallsreaktionen dominieren: *k<sub>e</sub>* ≫ *k<sub>i</sub>* ≪ *k<sub>α</sub>*, *k'<sub>α</sub>* ≫ *k'<sub>i</sub>*. Dann ist die Konformerenverteilung und das Verhältnis *k<sub>e</sub>* zu *k<sub>α</sub>* produktbestimmend. Wegen des unbekanntenen *k<sub>e</sub>*/*k<sub>α</sub>*-Wertes ist die konformative Komponente der Produktkontrolle hierbei nur durch einen Spektrenvergleich verwandter Verbindungen erfassbar.

In Tab. 2 sind Daten zur Frage der Reaktionskontrolle durch die H-verbrückte Konformation für die epimeren *cis*-Dirole 3 und 4 und weitere Vergleichsverbindungen, für die experimentelle Ergebnisse bekannt sind, zusammengestellt. Bei der Berechnung der

Konformeranteile<sup>10)</sup> wurde als Wasserstoffbrückenenergie aufgrund vergleichbarer Angaben<sup>6)</sup> ein Wert von 3.2 kcal/mol eingesetzt.

Das sterisch begünstigte Diol 4 und dessen Epimeres 3 liegen in der H-verbrückten Konformation im Verhältnis 97:44 = 2.2 vor. Die stereoselektiven  $[M - H_2O]^{\ddagger}$ -Intensitäten von 4 und 3 ergeben ein Verhältnis von 5.0:2.4 = 2.1 und unter Einschluß der Sekundärfragmente  $[M - H_2O - CH_3]^{\ddagger}$  den Wert 6.5:3.8 = 1.7<sup>11)</sup>. Diese Zahlen zeigen eine deutliche Proportionalität zwischen der Konzentration der H-verbrückten Konformeren bei 4 und 3 vor der Ionisation und den Intensitäten der stereoselektiven Wasserabspaltungen. Damit liegt hier ein Fall der Kinetik B vor mit konformativer Produktkontrolle ( $k_e \gg k_i$ ). Für das Verhältnis  $k_e/k_a$  ergibt sich hierbei – in summarischer Betrachtungsweise – ein Wert von etwa 0.05 bis 0.1, d. h. nur ein knappes Zehntel der reaktionsfähigen Konformeren  $[1a, 3a-M_{H-Brücke}]^{\ddagger}$  eliminieren  $H_2O$  in Konkurrenz zur  $\alpha$ -Spaltung.

Der selektive  $H_2O$ -Verlust aus einer intramolekularen H-Brücke bei 3 und 4 ist ein zweites Beispiel für die konformative Kontrolle bei der massenspektrometrischen Fragmentierung flexibler Cyclohexanverbindungen neben der 1,3-ROH-Eliminierung der *trans*-1,3-Diolderivate<sup>5, 9)</sup>. Die konfigurationsselektive Aldehydeliminierung der *cis*-Dioldialkyläther, die der *cis*-spezifischen  $H_2O$ -Abspaltung stereochemisch ähnlich ist, zeigt dagegen eine konformationsunabhängige Reaktionskontrolle (Curtin-Hammett-Prinzip<sup>9)</sup>.

Im Gegensatz zur 1,3-ROH-Eliminierung der *trans*-Diolderivate wird bei der stereoselektiven  $H_2O$ -Eliminierung der *cis*-Diole 3 und 4 für die H-Übertragung keine C–H-, sondern eine vergleichsweise festere O–H-Bindung gespalten. Diese O–H-Spaltung ist jedoch durch die H-Brücke auf mehrfache Weise begünstigt: Durch eine Bindungsschwächung wird die Aktivierungsenergie herabgesetzt. Durch die konformative Blockierung der beiden OH-Gruppen wird der Frequenzfaktor erhöht; beim 1,3-ROH-Verlust dagegen ist die Rotation der axialen RO-Gruppe zu berücksichtigen. Die Inversion der H-verbrückten Konformation ist wegen der größeren Aktivierungsenergie verlangsamt. Diese Umstände zusammen erklären, warum trotz der festeren O–H-Bindung die stereoselektiven  $H_2O$ -Abspaltungen bei 3 und 4 ähnlich erfolgreich mit den Ringspaltungen konkurrieren wie die 1,3-ROH-Eliminierungen der *trans*-1,3-Diolderivate<sup>9)</sup>.

*Andere cyclische cis-Diole* (Tab. 2): *cis*-1,3-Cyclohexandiol (2)<sup>3)</sup> und die *cis*-ständigen sterisch fixierten Bicyclo[2.2.1]heptandiole 2A und 2B<sup>8b)</sup> bilden in Lösung intramolekulare Wasserstoffbrücken; dementsprechend ist die  $D_2O$ -Abspaltung aus den Molekülionen der *O, O'*- $D_2$ -Derivate sehr intensiv und erfaßt ähnlich wie bei 3 und 4 annähernd ein Zehntel der H-verbrückten Ausgangsmoleküle. Für *cis*-1,4-Cyclohexandiol (1) wurden in Tetrachlorkohlenstofflösung bei Raumtemperatur im IR-Spektrum keine H-verbrückten Twistkonformeren 1 beobachtet, wohl aber bei Derivaten mit geeigneter Alkylsubstitution des Ringes<sup>6)</sup>. Die Berechnung<sup>10)</sup> ergibt ca. 6% 1 mit H-Brücke bei 20°C und ca. 13% bei

<sup>10)</sup> E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, Conformational Analysis, Kap. 2, Interscience Division, J. Wiley & Sons, New York 1965.

<sup>11)</sup> Die Peaks  $[M - 2H_2O]^{\ddagger}$  und  $[M - 2H_2O - CH_3]^{\ddagger}$  bei 3 und 4 (Tab. 1) sind erhöht gegenüber 5 und somit ebenfalls *cis*-diolspezifisch; die Bildungsweise dieser Ionen ist jedoch nicht aus den Spektren der *O, O'*- $D_2$ -Derivate ableitbar. Die sekundären und tertiären Fragment-Ionen der Tab. 1 werden vermutlich aus sehr stark angeregten  $M^{\ddagger}$  über Mechanismen ohne 5-Me-Einfluß gebildet, wie die Meßwerte andeuten.

150°C in Übereinstimmung mit der geringen  $[M - D_2O]^+$ -Intensität im Massenspektrum von  $[O, O'-D_2]-1$ <sup>12)</sup>. Ähnliche Werte erhält man für die analogen Decalin-*cis*-1,4-diole **1A**, **1B** und **1C**<sup>8c)</sup>. — Das Verhalten der 1,2-Cyclohexandiolssysteme ist weniger übersichtlich<sup>4, 8c, 12)</sup>.

Tab. 2. Wasserstoffbrückeneffekte bei der ROH-Eliminierung cyclischer *cis*-Diole und ihrer Monomethyläther

Verbindung	Konformation	ROH-Eliminierung		
	mit H-Brücke <sup>a)</sup>	gesamt <sup>b)</sup>	sektiv <sup>c)</sup>	
	%	% $\Sigma_{39}$	% $\Sigma_{39}$	
<b>1</b> <i>cis</i> -1,4-Cyclohexandiol <sup>2)</sup>	13	1.8	≈ 50	0.9
<b>1A</b> <i>trans</i> -Decalin-1a,4e-diol <sup>8c)</sup>	13	1.8	92	1.7
<b>1B</b> <i>cis</i> -Decalin-1a,4e-diol <sup>8c)</sup>	10	1.8	78	1.4
<b>1C</b> <i>cis</i> -Decalin-1e,4a-diol <sup>8c)</sup>	10	2.0	66	1.3
<b>2</b> <i>cis</i> -1,3-Cyclohexandiol <sup>3)</sup>	82	10.3	≈ 70	7.2
<b>2A</b> Bicyclo[2.2.1]heptan-2- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> -diol <sup>8b)</sup>	98	8.6	87	7.5
<b>2B</b> Bicyclo[2.2.1]heptan-2- <i>exo</i> ,7- <i>syn</i> -diol <sup>8b)</sup>	98	10.4	86	9.0
<b>3</b> 5- <i>cis</i> -Methyl-1r,3- <i>cis</i> -cyclohexandiol	44	2.9	81	2.4
<b>4</b> 5- <i>trans</i> -Methyl-1r,3- <i>cis</i> -cyclohexandiol	97	5.8	87	5.0
<b>1a</b> 4- <i>cis</i> -Methoxy-1r-cyclohexanol <sup>13)</sup>	13	1.5	≈ 55	0.8
<b>3a</b> 3- <i>cis</i> -Methoxy-5- <i>cis</i> -methyl-1r-cyclohexanol <sup>9)</sup>	44	1.6	≤ 35	(0.6)
<b>4a</b> 3- <i>cis</i> -Methoxy-5- <i>trans</i> -methyl-1r-cyclohexanol <sup>9)</sup>	97	2.2		
<b>6a</b> 3- <i>cis</i> -Methoxy-2- <i>cis</i> -methyl-1r-cyclohexanol <sup>9)</sup>	38	4.1		
<b>7a</b> 3- <i>cis</i> -Methoxy-2- <i>trans</i> -methyl-1r-cyclohexanol <sup>9)</sup>	97	5.4		

a) Berechneter Konformeranteil<sup>10)</sup> mit intramolekularer H-Brücke bei 150°C.

b)  $[M - H_2O]^+$  bei Diolen,  $[M - CH_3OH]^+$  bei Monomethyläthern.

c)  $[M - D_2O]^+$  bzw.  $[M - CH_3OD]^+$  nach Deuteriumaustausch des Hydroxylwasserstoffs.

d) Für 0.2 kcal/mol Behinderung im Vergleich zu **1A**.

*cis*-Diolmonomethyläther (Tab. 2) können ebenfalls intramolekulare H-Brücken ausbilden<sup>6)</sup>. Die wasserstoffbrückenspezifische Eliminierung führt hier bei den OD-Derivaten zu  $[M - CH_3OD]^+$ -Ionen. Diese Reaktion wird im Massenspektrum des 4-*cis*-Methoxy-1r-cyclohexanols-OD (**1a**-OD) beobachtet<sup>13)</sup>. Die erhöhten  $[M - CH_3OH]^+$ -Intensitäten bei den Monomethyläthern **4a** und **7a** im Vergleich zu den gehinderten Epimeren **3a** und **6a** weisen ebenfalls auf den Einfluß der H-verbrückten Konformer<sup>9)</sup>.

Genauere quantitative Resultate über die selektive H<sub>2</sub>O- bzw. ROH-Abspaltung aus H-verbrückten Konformern erfordern identische Meßbedingungen für die verschiedenen cyclischen *cis*-Diole. Umfassendere Informationen über die Wasserstoffbrückeneffekte in den Massenspektren dieser Cyclohexanderivate lassen sich durch Variieren von Temperatur und Elektronenenergie erhalten<sup>7, 8a)</sup>. Dies bietet die Möglichkeit für eine Konzentrationsbestimmung von H-verbrückten Konformern in der Gasphase und für eine Ermittlung von Wasserstoffbrückenenergien.

Dem Australian Research Grants Committee danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>12)</sup> Y. Y. Efremov, Dokl. Chem. **178**, 122 (1968).

<sup>13)</sup> F. J. Winkler und H. F. Grützmaier, unveröffentl. Ergebnisse 1970.

## Experimenteller Teil

Die *Massenspektren* der Diole wurden auf einem AEI MS-9-Gerät durch Direkteinführung der Proben bei 150°C und 70 eV Elektronenenergie erhalten. Bei den *O,O'*-D<sub>2</sub>-Derivaten wurde zusätzlich D<sub>2</sub>O aus dem HTE-System eingelassen. Die *Elementarzusammensetzungen* sind von einem AEI DS-30-Datensystem aus hochaufgelösten Spektren errechnet worden (10000 Auflösungsvermögen, PFK als Bezugssubstanz). Die Diole wurden durch *Dünnschichtchromatographie* auf Kieselgel G mit Benzol/Aceton (60:40) analytisch getrennt (Farbreaktion mit alkaalischem KMnO<sub>4</sub>) und durch *R<sub>F</sub>*-Werte charakterisiert. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

*Hydrierung von Orcin*: 50 g Orcin · H<sub>2</sub>O wurden in 250 ml Methanol mit 5 g Raney-Nickel und 100 at H<sub>2</sub> 18 h bei 120°C hydriert<sup>5)</sup>. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde zu 44 g eines farblosen teilkristallinen Materials eingengt. Die GC-Analyse der Dimethyläther<sup>5)</sup> ergab 30% 3, 28% 4 und 42% 5.

*5-Methyl-1r,3-trans-cyclohexandiol (5)*: Das Hydrierungsprodukt des Orcins wurde unter Erwärmen durch Zugabe von 25 ml Äther in Lösung gebracht. Nach Abkühlen kristallisierte 5 in farblosen Nadeln. Aus Methanol 7.0 g, Schmp. 147°C (Lit.<sup>14)</sup> 144–145°C). – DC: *R<sub>F</sub>* = 0.20. – MS: *m/e* = 112 (100%, [M – H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O, ber. 112.0887, gef. 112.0890), Zuordnung der *trans*-1,3-Diolkonfiguration anhand des Dimethyläthers<sup>5)</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR<sup>15)</sup>.

*5-trans-Methyl-1r,3-cis-cyclohexandiol (4)*: 6.0 g der eingengten Mutterlauge von 5 wurden auf einer Kieselsäule (40 cm × 3 cm i. D.) mit Benzol/Aceton (60:40) und steigender Polarität getrennt. Als erste Komponente wurden 1.7 g 4 erhalten, farblose Blättchen, Schmp. 92°C (aus Äthylacetat). – DC: *R<sub>F</sub>* = 0.42. – MS: *m/e* = 130 (4%, M<sup>+</sup>, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, ber. 130.0993, gef. 130.1001), *m/e* = 112 (56%, [M – H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O, ber. 112.0887, gef. 112.0889). *cis*-1,3-Dimethyläther<sup>5)</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: Zuordnung der *5-trans*-Methylkonfiguration<sup>15)</sup>.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (130.2) Ber. C 64.58 H 10.84 Gef. C 64.69 H 10.92

*5-cis-Methyl-1r,3-cis-cyclohexandiol (3)*: Nach 4 wurden 3.2 g eines Gemisches von 5 und 3 eluiert. Die Hauptmenge von 5 wurde durch Kristallisieren aus Äther entfernt. Aus dem verbleibenden Öl (1.2 g) kristallisierten nach Lösen in 2 ml Aceton und Zugabe von 10 ml Benzol 0.6 g 3, Schmp. 96°C (aus Äther/Petroläther). – DC: *R<sub>F</sub>* = 0.16. – MS: *m/e* = 130 (0.8%, M<sup>+</sup>, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, ber. 130.0993, gef. 130.0985), *m/e* = 112 (25%, [M – H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O, ber. 112.0887, gef. 112.0891). *cis*-1,3-Dimethyläther<sup>5)</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: *5-cis*-Methylkonfiguration<sup>15)</sup>.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (130.2) Ber. C 64.58 H 10.84 Gef. C 65.14 H 11.04

Die *O,O'*-D<sub>2</sub>-Derivate von 3, 4 und 5 wurden durch zweimaliges Eindampfen des Diols in D<sub>2</sub>O hergestellt. Die Messungen unter D<sub>2</sub>O-Zusatz ergaben aufgrund der Massenverschiebungen von M<sup>+</sup> bzw. *m/e* = 73 folgende Mindestwerte für den Deuteriumgehalt: [*O,O'*-D<sub>2</sub>]-3: 87% D<sub>2</sub>, 13% D<sub>1</sub>; [*O,O'*-D<sub>2</sub>]-4: 92% D<sub>2</sub>, 8% D<sub>1</sub>; [*O,O'*-D<sub>2</sub>]-5: 94% D<sub>2</sub>, 6% D<sub>1</sub>.

<sup>14)</sup> W. C. Agosta und W. L. Schreiber, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3947 (1971).

<sup>15)</sup> A. V. Robertson und F. J. Winkler, Aust. J. Chem., in Vorbereitung.