

*Dictyopteris divaricata*²⁴. The reported physical properties (rotation and melting point) of both the alcohol and the related acetate were identical to the literature values for (–)- δ -cadinol and its acetate. A recent comparison between the 'alga cadinol' and (–)- δ -cadinol showed that these two alcohols were one and the same compound²⁵. This same possibility was considered in the previously cited review article⁹.

Zusammenfassung. 1-Dokosanol, Sesquigoyol, β -Sitosterin und 3,5-Dimethoxystilben wurden aus *P. formo-*

sana isoliert. Es konnte gezeigt werden, dass Sesquigoyol der optische Antipode von (–)- δ -Cadinol ist.

K.-T. WANG and B. WEINSTEIN

Department of Chemistry, Stanford University, Stanford (California, U.S.A.), June 13, 1963.

²⁴ M. TAKASKA and Y. ANDO, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 72, 999 (1951).

²⁵ T. IRIE, personal communication.

Sur les équilibres d'épimérisation des *cis*- et *trans*-4-tertiobutylcyclohexanols

Les isomères *cis* et *trans* du 4-tertiobutylcyclohexanol constituent des composés conformationnellement homogènes particulièrement utiles pour l'étude de la stéréochimie des dérivés cyclohexaniques monocycliques.

On a procédé à l'épimérisation du 4-tertiobutylcyclohexanol par action de 1,2 équivalents d'un métal alcalin dans le benzène au reflux. Les conditions opératoires et la méthode de dosage sont décrites antérieurement^{1,2}. D'autre part, en se basant sur les données de la littérature³⁻⁶, on a réduit la 4-tertiobutylcyclohexanone par transfert catalytique d'hydrogène. Ainsi, 1 g de 4-tertiobutylcyclohexanone, 1 g de nickel de Raney et 3 ml de butanol secondaire sont chauffés au reflux pendant 80 h dans 30 ml de benzène sous agitation. Le mélange réactionnel est isolé avec une rendement global de 95%. Il est constitué des isomères *cis* et *trans* du 4-tertiobutylcyclohexanol dont les proportions sont analysées par spectrométrie infrarouge comme décrit précédemment¹. Les résultats sont consignés dans le Tableau.

Épimérisation des *cis*- et *trans*-4-tertiobutylcyclohexanols

Agent épimérisant	Conditions	Rendement	% <i>trans</i>	Référence
Lithium/benzène	80°; 48 h	90%	84,5 ± 1	ce travail
Sodium/benzène	80°; 48 h	90%	83,0 ± 1	¹
Potassium/benzène	80°; 48 h	90%	92,0 ± 1	²
Rubidium/benzene	80°; 48 h	90%	91,5 ± 1	ce travail
Caesium/benzène	80°; 48 h	90%	89,5 ± 1	ce travail
Nickel de Raney/H ₂ cyclohexane	110°; 10 h	95%	66,0 ± 2	¹
Nickel de Raney butanol-2/benzène	80°; 80 h	95%	63,0 ± 1	ce travail

L'on constate que les proportions en isomères *cis* et *trans* obtenus par épimérisation catalytique au nickel de Raney en présence d'hydrogène de même que par réduction par transfert catalytique d'hydrogène correspondent à l'équilibre thermodynamique des isomères *cis* et *trans* du 4-tertiobutylcyclohexanol^{1,2,7,8}. En d'autres termes, la différence d'énergie libre déterminée par la relation $\Delta F = RT \ln K$ vaut approximativement 0,4 Kcal/mole.

L'épimérisation par les alcoolates fournit des valeurs différentes pour les proportions de dérivé *cis* et *trans*. Il a été établi antérieurement², que pour ce type d'équilibra-

tions, le titre en isomère *trans* de l'épimérisat est défini par:

$X_{trans}^{exp} = X_{A_e, équilibre}^{[B=0]} + (X_{B_e, équilibre}^{[A=0]} - X_{A_e, équilibre}^{[B=0]}) [B]/C_A$
(*X*: titre molaire; *A_e* et *A_a*: alcools équatoriaux et axiaux; *B_e* et *B_a*: complexes alcoolates correspondants; *C_A*: concentration totale en cyclanol).

Pour les métaux alcalins et dans les conditions expérimentales appliquées ici on a: $[B]/C_A = 1$ et $[A] = 0$. Dès lors,

$$X_{A_e, équilibre}^{[B=0]} = 0 \quad \text{et} \quad X_{trans}^{exp} = X_{B_e, équilibre}^{[A=0]}.$$

En conclusion, l'équilibre mesuré correspond à l'équilibre conformationnel des complexes du type alcoolate des isomères *cis* et *trans* du 4-tertiobutylcyclohexanol. Il diffère de l'équilibre entre les alcools stéréoisomères libres et dépend du métal. Ainsi, la nature du métal employé semble jouer un rôle dans le compromis des interactions intramoléculaires attractives et répulsives déterminant l'équilibre entre les stéréoisomères envisagés. L'influence du métal dans les épimérisations intervient probablement en partie dans l'explication de la stéréochimie des réductions des cyclanones par les borohydrides⁹. La stéréochimie des produits de réduction des cyclanones par des métaux dans l'ammoniac liquide dépend d'autre part également du métal employé¹⁰.

Summary. In contrast with the catalytic isomerization of *cis* and *trans*-4-tertiobutylcyclohexanols, epimerization of this alcohol by a slight excess of an alkaline metal does not afford a correct measure of the relative stability of the two stereoisomers. The equilibrium which is reached depends on the metal which is used for the epimerization.

W. MASSCHELEIN

Fonds National belge de la Recherche Scientifique, Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles (Belgique), le 28 juin 1963.

¹ G. CHIURDOGLU et W. MASSCHELEIN, Bull. Soc. Chim. Belg. 70, 767 (1961).

² G. CHIURDOGLU, H. GONZE et W. MASSCHELEIN, Bull. Soc. Chim. Belg. 71, 484 (1962).

³ D. PAPA, E. SCHWENK et B. WHITMAN, J. org. Chem. 7, 586 (1942).

⁴ C. H. MILLIGAN et E. E. REID, J. Amer. chem. Soc. 44, 202 (1922).

⁵ R. MOZINGO, C. SPENCER et K. FOLKERS, J. Amer. chem. Soc. 66, 1859 (1944).

⁶ E. C. KLEIDERER et E. C. KORNFIELD, J. org. Chem. 13, 455 (1948).

⁷ W. MASSCHELEIN, Ind. Chim. Belg. 26, 613 (1961).

⁸ W. MASSCHELEIN, J. mol. Spectr. 10, 161 (1963).

⁹ W. M. JONES et H. E. WISE, J. Amer. chem. Soc. 84, 997 (1962).

¹⁰ G. OURISSON et A. RASSAT, Tetrahedron Letters 21, 16 (1960).