

18. A. Skita und A. Schneck: Über die Stereoisomerie
der cyclischen Kohlenwasserstoffe¹⁾.

[Aus dem Chem. Institut d. Universität Freiburg i/B.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1921.)

Die cyclischen Kohlenwasserstoffe, besonders der Hexamethylen-Reihe, zeigen je nach ihrer Abkunft und Herstellungsart in bezug auf ihre bisher festgestellten physikalischen Konstanten auffallende Abweichungen. Obwohl diese Unterschiede schon bei den Dimethyl-cyclohexanen, wie z. B. bei den 1.3-Dimethyl-cyclohexan²⁾), dem Octanaphthen des Erdöls, deutlich in die Erscheinung treten, steigern sie sich noch bei höheren Homologen, z. B. bei den dreifach methylierten Cyclohexanen ganz wesentlich. Als auffallendes Beispiel ist das 1.2.4-Trimethyl-cyclohexan (Hexahydro-pseudocumol) anzuführen, für das K. v. Auwers³⁾ Sdp. 140° und $d_4^{20} = 0.778$ und A. Skita⁴⁾ Sdp. 146° und $d_4^{20} = 0.790$ festgestellt haben.

War die Auwerssche Annahme⁵⁾ richtig, daß aus dem aromatischen Kohlenwasserstoff nach der Sabatierschen Reduktionsmethode eine *trans*-Modifikation, bei der Platin-Reduktion jedoch eine *cis*-Modifikation erhalten wurde, so konnte es möglich sein, mit Hilfe der Reduktion mit kolloidem Platin aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen eine ganze Reihe der bisher noch nicht bekannten *cis*-Formen der cyclischen Hexamethylene herzustellen.

Zu diesem Zweck mußte jedoch die Reduktionsmethode mit kolloidem Platin eine Erweiterung erfahren, da dieselbe den Löslichkeitsverhältnissen der zu reduzierenden Stoffe angepaßt werden muß und der Wasserzusatz, der das mit Gummi arabicum geschützte Platin-kolloid zu seiner Lösung erforderte, die aromatischen Kohlenwasserstoffe zum Ausscheiden aus der Lösung brachte. Aus diesem Grunde haben wir ein eisessig-reversibles Platin-kolloid, bei welchem das Platin auf reine Gelatine niedergeschlagen wird, zum ersten Male bei der im Nachfolgenden beschriebenen Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe in Anwendung gebracht. Die Herstellung dieses neuen Kolloids wird in einer in Kürze erscheinenden Arbeit ausführlich beschrieben werden.

¹⁾ vergl. auch A. Schneck, Inaug.-Dissertat., Freiburg i. B. 1921, Über die Stereoisomerie der Hexamethylene.

²⁾ Kurbatow, B. 13, 1830 [1880]; Markownikow und Ogloblin, Z. 15, 329 [1883]; Sabatier und Senderens, C. r. 132, 210 [1901]; Skita und Ritter, B. 41, 2941 [1908]; 44, 668 [1911]; v. Auwers, A. 410, 266 [1915].

³⁾ A. 420, 105 [1920]. ⁴⁾ B. 53, 1795 [1920]. ⁵⁾ A. 420, 92 [1920].

Während vor der Herstellung dieses säure-reversiblen Platinkolloids die Hydrierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit kolloidem Platin präparativ unvollkommen war und daher nur auf einige Versuche beschränkt blieb¹⁾, konnte mit Hilfe des säure-reversiblen Platinkolloids eine glatte Umwandlung der Benzol-Kohlenwasserstoffe in Hexamethylene durchgeführt werden. Diese Umwandlung geschah in folgender Weise.

I. Stereoisomere Cyclohexane.

1. Die struktur- und stereoisomeren Dimethyl-cyclohexane.

Zunächst wurden die 3 Xylole mit dem eisessig-reversiblen Platinkolloid in saurer Lösung der katalytischen Hydrierung unterworfen. Hierbei wurde auf die Reinheit des Ausgangsmaterials besonders geachtet, denn bei Bestimmung der physikalischen Konstanten sind völlig einheitliche Ausgangsstoffe Grundbedingung. Als Ausgangsmaterial dienten daher nicht die Xylole des Steinkohlen-Teers, sondern die synthetisch hergestellten Kohlenwasserstoffe.

o-Xylol vom Sdp. 142° wurde durch Umwandlung des über das Acetoluid gereinigten²⁾ *o*-Toluidins in Brom-toluol³⁾ erhalten, aus welchem es nach Grignard mit Dimethylsulfat⁴⁾ hergestellt wurde.

m-Xylol vom Sdp. 136° wurde aus *as.-m*-Xylidin, gereinigt über das essigsäure Salz⁵⁾, durch Reduktion seiner Diazoverbindung mit Zinn in alkalischer Lösung erhalten.

p-Xylol vom Sdp. 135–136° aus *as.-p*-Xylidin, das über seine Benzyldien-Verbindung vom Schmp. 102° gereinigt⁶⁾, ebenfalls durch Reduktion seiner Diazoverbindung mit Zinn in alkalischer Lösung dargestellt wurde.

Je 10 g dieser Kohlenwasserstoffe wurden in 80 ccm Eisessig aufgelöst und diese Lösung der Reihe nach mit 1.5 g Platin in Form von Platinchlorwasserstoffsäure, gelöst in 10 ccm Eisessig, 1.5 g reine Gelatine, gelöst in 10 ccm Eisessig und 15 ccm kolloider Platinlösung, enthaltend 0.25 g Platin, versetzt. Schließlich wurden noch zur Beschleunigung der Katalyse 5 ccm konz. Salzsäure zugegeben.

Dieser Ansatz wurde auf 40° vorgewärmt und die Hydrierung bei 3 Atm. Überdruck bei einer Temperatur von 80° ausgeführt. In 3–4 Stdn. wurde in allen drei Fällen eine Mehraufnahme von ca. 300 ccm über die theoretisch berechnete Menge von 6340 ccm Wasserstoff verzeichnet.

¹⁾ A. Skita und W. A. Meyer, B. 45, 3592 [1912].

²⁾ J. pr. [2] 14, 449. ³⁾ A. 168, 171 [1873]. ⁴⁾ B. 36, 2117 [1903].

⁵⁾ Limpach, D. R. P. 39 947; Frdl. 1, 19.

⁶⁾ Fr. Bayer & Co., D. R. P. 171 960; Frdl. 3, 21.

Aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit wurde der Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abdestilliert, ausgesalzen und mit Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Äthers aus der getrockneten ätherischen Lösung verblieben 8.5—9 g Kohlenwasserstoff, welche mit einem Nitriergemisch, bestehend aus 10 g rauchender Salpetersäure und 23 g konz. Schwefelsäure, so lange unter Eiskühlung geschüttelt wurden, bis sie weder mit diesem Nitriergemisch, noch mit Tetranitro-methan eine Gelbfärbung gaben.

Trotzdem die Analyse keinen Zweifel an der völligen Hydrierung ließ, zeigten die über Natrium destillierten Kohlenwasserstoffe noch keine einheitlichen Siedepunkte. Sie wurden deshalb einer 5-maligen sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen, sowohl im Vakuum, wie bei gewöhnlichem Druck, wobei sie in je zwei einheitlich siedende Bestandteile zerlegt werden konnten.

Der höher siedende Anteil zeichnet sich vor den niedriger siedenden durch größere Dichte, größeren Brechungsindex und kleinere Molrefraktion aus, womit ersterer als *cis*- und letzterer als *trans*-Modifikation charakterisiert ist¹⁾. Da letztere mit den angegebenen physikalischen Werten übereinstimmen²⁾, so sind damit auch die von Auwers nach der Sabatierschen Reduktionsmethode hergestellten Kohlenwasserstoffe als *trans*-Modifikationen charakterisiert worden.

Analyse des 1°.2°-Dimethyl-cyclohexans vom Sdp. 126.5° und des 1°.2°-Dimethyl-cyclohexans vom Sdp. 124°:

0.1538 g Sbst.: 0.4828 g CO₂, 0.1944 g H₂O. — 0.1900 g Sbst.: 0.5968 g CO₂, 0.1914 g H₂O.

C₈H₁₆ (112.13). Ber. C 85.72, H 14.28.
Gef. • 85.64, 85.69, » 14.14, 14.19.

Analysen des 1°.3°-Dimethyl-cyclohexans vom Sdp. 121.5° und des 1°.3°-Dimethyl-cyclohexans vom Sdp. 119°:

0.1388 g Sbst.: 0.4356 g CO₂, 0.1761 g H₂O. — 0.1491 g Sbst.: 0.4678 g CO₂, 0.1891 g H₂O.

C₈H₁₆ (112.13). Ber. C 85.72, H 14.28.
Gef. » 85.62, 85.59, » 14.20, 14.16.

Analysen des 1°.4°-Dimethyl-cyclohexans vom Sdp. 121.5° und des 1°.4°-Dimethyl-cyclohexans vom Sdp. 119.5°:

0.1586 g Sbst.: 0.4977 g CO₂, 0.1998 g H₂O. — 0.1158 g Sbst.: 0.3636 g CO₂, 0.1470 g H₂O.

C₈H₁₆ (112.13). Ber. C 85.72, H 14.28.
Gef. » 85.61, 85.66, » 14.10, 14.21.

¹⁾ A. 420, 92 [1920].

²⁾ v. Auwers, A. 410, 266 [1915]; 420, 20, 97, 98 [1920]; F. Eisenlohr, B. 54, 302 [1921]; Eijkman, C. 1911, II 1029.

Es war nun die Frage, ob es gelungen war, auf diese Weise einheitliche oder nahezu einheitliche Individuen herzustellen. Das Kriterium der Reinheit war in diesem Fall nicht so leicht zu erbringen, wie bei den stereoisomeren Aminen und Alkoholen, die durch wohldefinierte Derivate¹⁾ einwandsfrei charakterisiert werden konnten.

Als Mittel, die Reinheit der stereoisomeren Kohlenwasserstoffe zu prüfen, schien indessen der molekulare Brechungskoeffizient $M \times n_D^{20}$, den kürzlich F. Eisenlohr²⁾ in die chemische Literatur eingeführt hatte, besonders geeignet zu sein, da man in dem E-Wert nach seinen Angaben ein unschätzbares Mittel besitzt, selbst die feinsten Nuancen des Molekülbaues festzustellen.

Zur Ermittlung des E-Wertes wurde zunächst der theoretische Wert des molekularen Brechungskoeffizienten nach den von F. Eisenlohr ermittelten Zahlen³⁾ für C = 25.55, H = -2.5 und für den 6-Ring = -3.40 bestimmt, der sich für die Dimethyl-cyclohexane mit 161.00 berechnet, wovon der empirisch ermittelte Wert $M \times n_D^{20}$ sodann abgezogen wurde.

Die physikalischen Konstanten der struktur- und stereoisomeren Dimethyl-cyclohexane zeigten die folgenden Werte:

Nr.	Dimethyl-cyclohexan ⁴⁾	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E \Sigma_D$	E-Wert
1	1°.2°	126.5	0.786	1.43114	-0.004	-0.53
2	1°.2°	124	0.780	1.43037	+0.20	-0.61
3	1°.3°	121.5	0.775	1.42609	+0.12	-1.09
4	1°.3°	119	0.772	1.42470	+0.16	-1.25
5	1°.4°	121.5	0.773	1.42300	-0.003	-1.44
6	1°.4°	119.5	0.769	1.42095	-0.028	-1.67

Als Beweis für die Reinheit der isolierten stereoisomeren Kohlenwasserstoffe ist nun das konstante Verhältnis der E-Werte der *cis*- und *trans*-Modifikationen anzusehen, das in allen 3 Fällen den Wert 0.87 zeigt.

¹⁾ B. 53, 1792 [1920].

²⁾ B. 54, 306 [1921].

³⁾ B. 53, 1755, 1766 [1920].

⁴⁾ Über die Nomenklatur vergl. A. Skita: Konfigurationsbestimmungen von stereoisomeren Polymethylenen, Z. Ang. 34, 230 [1921]. Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Stuttgart 1921.

$$\frac{E1^{\circ}.2^{\circ}}{E1^{\circ}.2^{\circ}} = 0.87; \quad \frac{E1^{\circ}.3^{\circ}}{E1^{\circ}.3^{\circ}} = 0.87; \quad \frac{E1^{\circ}.4^{\circ}}{E1^{\circ}.4} = 0.87.$$

Für die Reinheit der 1.3- und 1.4-Dimethyl-cyclohexane ist nach F. Eisenlohr noch maßgebend, daß deren Verhältnis konstant und sein Wert ungefähr 0.74 ist¹⁾.

Wir sehen also, daß bei der Hydrierung mit kolloidem Platin aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen leicht Hexamethylene entstehen, wobei ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Modifikation erhalten wird. Die *cis*-Form bildet sich entsprechend der Konzentration der Wasserstoff-Ionen, entsteht also in mineralsaurer Lösung in überwiegendem Maße, so daß es möglich ist, die reine Modifikation unter den angegebenen Verhältnissen zu isolieren.

Interessant ist noch der zahlenmäßige Zusammenhang, wie er aus der Differenz der zusammengehörigen *cis*- und *trans*-E-Werte gebildet wird, welche im Verhältnis von 1:2:3 stehen.

$$(E1^{\circ}.2^{\circ} - E1^{\circ}.2^{\circ}) : (E1^{\circ}.3^{\circ} - E1^{\circ}.3^{\circ}) : (E1^{\circ}.4^{\circ} - E1^{\circ}.4^{\circ}) = 1:2:3.$$

2. *cis*-*p*-Menthan (1^o-Methyl-4^o-isopropyl-cyclohexan).

10 g Cymol²⁾ vom Sdp. 175.5^o wurden in 100 ccm Eisessig aufgelöst. Sodann wurden 1.5 g Platin in Form von Platinchlorwasserstoffsäure, gelöst in 10 ccm Eisessig, hinzugefügt, 15 ccm einer 10-proz. Eisessig-Gelatine-Lösung und schließlich 15 ccm kolloider Eisessig-Platin-Lösung, enthaltend 0.25 g Platin, zugegeben.

Die Hydrierung wurde bei 75^o und bei 3 Atm. Überdruck ausgeführt und war in 4 Std. beendet. Die Wasserstoff-Aufnahme betrug 5350 ccm, die berechnete Menge war 5020 ccm Wasserstoff.

Der wie vorstehend beschrieben isolierte Kohlenwasserstoff, welcher mit Nitriergemisch und Brom gereinigt wurde, zeigte einen konstanten Sdp. 168.5^o; erhalten wurden 8 g = 78.8% d. Th.

0.1894 g Sbst.: 0.5942 g CO₂, 0.2388 g H₂O.

C₁₀H₂₀ (140.16). Ber. C 85.62, H 14.38.

Gef. > 85.59, > 14.11.

Die bisher bekannte Verbindung, nach A. v. Baeyer³⁾ Terpan oder nach Wagner⁴⁾ Menthan genannt, zeigte andere Werte. Sie wurde zuerst von Montgolfier⁵⁾ durch Behandeln von 1.4-Dibrom-menthan mit Natrium erhalten und später von Jünger und Klages⁶⁾ durch Reduktion von 3-Chlor-menthan mit Natrium und Alkohol und von Sabatier⁷⁾ durch katalytische Reduktion des Cymols erhalten.

¹⁾ B. 54, 306 [1921]. ²⁾ Bezug von C. A. F. Kahlbaum in Berlin.

³⁾ B. 27, 436 [1894]. ⁴⁾ B. 27, 1636 [1894]. ⁵⁾ A. ch. [5] 19, 158 [1880].

⁶⁾ B. 29, 317 [1896]. ⁷⁾ C. 1901, I 818, II 202.

Identisch damit ist das von Hrn. Schwing aus dem Pseudocumol nach der Sabatierschen Reduktionsmethode hergestellte Methyl-isopropyl-cyclohexan, das geringere Werte in Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex zeigt, wie das neue, durch die katalytische Platin-Reduktion in saurer Lösung erhaltene Menthan, welches somit die *cis*-Form darstellt.

	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E \Sigma_D$	E-Wert
1 ^o -Methyl-4 ^c -isopropyl-cyclohexan	168.5	0.816	1.45149	0.08	1.34
1 ^c - » 4 ^c - »	161.0	0.792	1.43931	0.27	-0.24

3. Die stereoisomeren 1.2.4-Trimethyl-cyclohexane (Hexahydro-pseudocumole).

1^c.2^c.4^c-Trimethyl-cyclohexan: Um reines Pseudocumol als Ausgangsmaterial zu erhalten, wurde destilliertes und umkristallisiertes *as*-Pseudocumidin vom Schmp. 68°¹⁾ diazotiert und mit Zinn in alkalischer Lösung reduziert. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte den Sdp. 169°²⁾.

15 g Pseudocumol wurden in 80 ccm Eisessig aufgelöst, wozu 2 g Platin in Form von Platinchlorwasserstoffsäure, gelöst in 20 ccm Eisessig, 2 g reine Gelatine, gelöst in 20 ccm Eisessig, 30 ccm kolloide Platinlösung, enthaltend 0.5 g Platin und 10 ccm konz. Salzsäure, zugefügt wurden. Die Hydrierung wurde bei 70° unter 3 Atm. Überdruck ausgeführt und nahm 3 1/4 Stdn. in Anspruch. Es wurden absorbiert 8790 ccm Wasserstoff, so daß die Mehraufnahme über die theoretische Menge 450 ccm betrug.

Der mit Wasserdampf aus der alkalisch gemachten Lösung abdestillierte Kohlenwasserstoff wog nach seiner Isolierung 13.9 g. Er wurde mit der doppelten Menge Nitriergemisch, wie oben angegeben, unter Eiskühlung 1/2 Stde. behandelt, worauf er weder mit Nitriergemisch noch mit Tetranitro-methan eine Gelbfärbung zeigte. Der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes wurde bei 146° gefunden.

0.1705 g Sbst.: 0.5351 g CO₂, 0.2148 g H₂O.

C₉H₁₈ (126.14). Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.62, » 14.10.

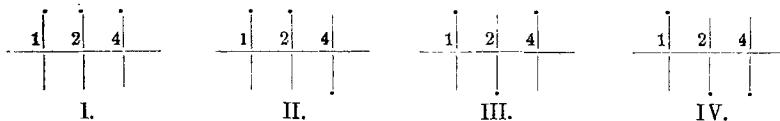
Dieser Kohlenwasserstoff erwies sich durch seinen Siedepunkt, sowie durch seine übrigen physikalischen Konstanten als identisch mit dem kürzlich bei der katalytischen Reduktion des Pseudocumolens in saurer Lösung erhaltenen *cis*-1.2.4-Trimethyl-cyclohexan, das sich von dem durch v. Auwers nach der Sabatierschen Reduktions-

¹⁾ Richters Lexikon d. Kohlenstoffverbb., III. Aufl., Bd. I, S. 1139.

²⁾ A. 419, 90 [1919].

methode erhaltenen isomeren Kohlenwasserstoff deutlich unterschied, welch letzterer bereits als *trans*-Modifikation charakterisiert wurde¹⁾.

1°.2°.4°-Trimethyl-cyclohexan: Wenn nun, was anzunehmen ist, von den vier möglichen Konfigurationen des 1.2.4-Trimethyl-cyclohexans die mit kolloidem Platin in saurer Lösung erhaltene Modifikation vom Sdp. 146° die extremste *cis*-Form und die im neutralen Medium von Auwers erhaltene Modifikation vom Sdp. 140° eine extreme *trans*-Form war, so konnte es möglich sein, noch ein Zwischen-glied, also eine 3. Modifikation zu fassen, welcher die Konfiguration II. oder III. zu erteilen wäre. Dies wurde auf folgendem Wege ver-wirklicht:



Das *cis*-1-Oxy-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan²⁾), erhalten durch saure Reduktion des Pseudocumenols, liefert durch Wasser-abspaltung mit Phosphorpentoxyd leicht ein Tetrahydro-pseudo-cumol, über dessen Natur als 1°.2°.4-Trimethyl-cyclohexen-4.5³⁾ ein Zweifel nicht besteht.

Während dieser ungesättigte Kohlenwasserstoff nun bei saurer Reduktion in das vorher erwähnte 1.2.4-Trimethyl-cyclohexan vom Sdp. 146° übergeht, das damit als 1°.2°.4°-Trimethyl-cyclohexan charakterisiert ist, war zu erwarten, daß der genannte ungesättigte Kohlenwasserstoff bei der Reduktion in alkalischer Lösung in eine *trans*-Form, nämlich in 1°.2°.4°-Trimethyl-cyclohexan, umgewandelt wird.

5 g 1°.2°.4-Trimethyl-cyclohexen-4.5 wurden in 25 g absol. Alkohol gelöst und in die siedende Lösung 9.3 g Natrium, die 5-fache theoretische Menge, eingetragen. Um das Natrium in Lösung zu bringen, waren noch weitere 25 g Alkohol erforderlich. Nach Zugabe der gleichen Menge Wasser wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert und der Kohlenwasserstoff, wie früher beschrieben, isoliert. Die erhaltenen 4 g Kohlenwasserstoff wurden mit Nitriergemisch aus 12 g konz. Schwefelsäure und 19 g konz. Salpetersäure $\frac{1}{2}$ Stde. kalt be-handelt. Der gereinigte Kohlenwasserstoff färbte Tetranitro-methan nicht mehr und zeigte einen einheitlichen Sdp. 142°. Ausbeute 3.2 g = 63% d. Th.

0.1452 g Sbst.: 0.4556 g CO₂, 0.1836 g H₂O.

C₉H₁₈ (126.14). Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. • 85.60, • 14.15.

1) B. 53, 1795 (Tabelle) [1920]. 2) B. 53, 1799—1802 [1920].

3) vergl. auch das Kapitel Cyclohexene in dieser Arbeit.

Von den 4 möglichen 1.2.4-Trimethyl-cyclohexanen sind somit 3 bekannt und zeigen folgende physikalische Konstanten.

Nr.	Trimethyl-cyclohexan	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E \Sigma_D$	E-Wert
1	1°.2°.4°	146	0.790	1.43314	-0.04	-0.77
2	1°.2°.4°	142	0.786	1.43209	+0.06	-0.90
3	1°.2°.4	140	0.774	1.42916	+0.21	-1.27

Während über die Konfiguration der ersten beiden Modifikationen sowohl nach ihrer Herstellung wie auch nach ihren Konstanten kein Zweifel möglich ist, ist bei der 3. Modifikation bei dem durch die Sabatiersche Reduktion erhaltenen Hexahydro-pseudoeumol vom Sdp. 140° noch nicht möglich, zu entscheiden, ob hier die Konfiguration 1°.2°.4° oder die Modifikation 1°.2°.4° vorliegt, denn der Vergleich der E-Werte sagt darüber nichts aus, $\frac{E1°.2°.4°}{E1°.2°.4°} = 0.85$, ist also von derselben Größenordnung, wie die Verhältniszahl der E-Werte, der stereoisomeren Dimethyl-cyclohexane. Die beiden andern Verhältniszahlen $\frac{E1°.2°.4°}{E1°.2°.4} = 0.71$, $\frac{E1°.2°.4°}{E1°.2°.4} = 0.61$ geben neue Werte, für die noch Vergleichswerte fehlen. Die Entscheidung, welche Konfiguration dem zuletzt genannten Kohlenwasserstoff zu erteilen ist, wird vermutlich erst die Auffindung des letzten der theoretisch möglichen Isomeren erbringen können.

II. Cyclohexene.

Auch hier lassen sich die gleichen Unterschiede feststellen, wie bei den gesättigten ringförmigen Kohlenwasserstoffen.

1. Zwei stereoisomere 1.2.4-Trimethyl-cyclohexene: Das bereits oben erwähnte 1.2.4-Trimethyl-cyclohexen vom Sdp. 147°, das aus dem *cis*-1-Oxy-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan durch Wasserabspaltung erhalten wurde, besitzt im Gegensatz zu dem stereoisomeren Kohlenwasserstoff, den von Auwers mit Hilfe der Sabatierschen Reduktion erhalten hatte¹⁾, eine ausgesprochene *cis* Form.

	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E \Sigma_D$	E-Wert	
1°.2°.4-Trimethyl-cyclohexen-4.5	147	0.814	1.44905	-0.15	-0.51	
1°.2°.4.	»	145	0.805	1.44820	+0.16	-0.61

Die Konfiguration der letztgenannten Kohlenwasserstoffe ist demnach völlig einwandsfrei, das Verhältnis der E-Werte ist angenähert dasselbe, wie bei den gesättigten Dimethyl-cyclohexanen, nämlich 0.84.

2. Zwei stereoisomere 1.2.4.5-Tetramethyl-cyclohexene: Aus dem früher erwähnten *cis*-1-Oxy-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan

¹⁾ A. 420, 93, 106 [1920].

wurde das entsprechende Keton hergestellt und aus diesem durch Grignardierung und Alkylierung der tertiäre Alkohol erhalten. Zu diesem Zweck wurden 4.2 g Magnesiumspäne, 25 g Methyljodid und 50 ccm Äther mäßig erwärmt, worauf nach Auflösung des Magnesiums 21 g des Ketons, gelöst in 40 ccm Äther, eingetragen wurden. Das Reaktionsprodukt wurde mit wenig Wasser versetzt und der tertiäre Alkohol in Äther aufgenommen.

Der isolierte Alkohol zeigte folgende Werte:

0.1922 g Sbst.: 0.5404 g CO₂, 0.2233 g H₂O.

C₁₀H₂₀O (174.16). Ber. C 76.95, H 12.91.

Gef. » 76.71, » 13.00.

8 g des tertiären Alkohols wurden in einem Kölbchen unter Eiskühlung mit 12 g Phosphorpentoxyd in kleinen Portionen zusammengebracht, wobei eine lebhafte Erwärmung auftrat. Nach 4 Stdn. wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser verrieben und mit Äther ausgezogen. Nach dem Waschen mit Natronlauge wurde die getrocknete Ätherlösung abgedampft und der Kohlenwasserstoff destilliert. Er zeigte einen konstanten Sdp. 169°.

0.1194 g Sbst.: 0.3795 g CO₂, 0.1375 g H₂O.

C₁₀H₁₈ (156.16). Ber. C 86.95, H 13.05.

Gef. » 86.71, » 12.98.

Brom-Absorption: Von einer Bromlösung, enthaltend 14.19 g Brom im Liter, verbrauchten 0.2577 g Sbst. 0.2979 g Brom, während für die Absorption von 1 Mol Brom berechnet wurden 0.2982 g.

Wie der Vergleich mit dem bisher bekannten Tetrahydro-durol zeigt, das Auwers bei Anwendung der Sabatierschen Reduktion hergestellt hat, erweist sich auch diese Verbindung gegenüber der bereits bekannten als eine *cis*-Konfiguration, womit die Lage der beiden Methylgruppen in Stellung 1 und 2 festgelegt erscheint. Nimmt man nun, wie dies in analogen Fällen nachgewiesen wurde, an, daß die Wasserabspaltung zu der Methylgruppe in 5 erfolgt ist, so findet man den wahrscheinlichsten Ausdruck der beiden nunmehr bekannten Tetrahydro-duole in den nachfolgenden Konfigurationen:

Tetrahydro-durol	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	E-Wert
1°.2°.4.5	169	0.828	1.46058	0.02	0.83
1°.2°.4.5	166	0.817	1.45722	0.24	0.37