

285. S. Nametkin und Anna Jarzeff: Über einige Derivate des 1-Methyl-cyclohexens-1.

[Aus d. Chem. Laborat. d. II. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 5. Mai 1923.)

Von Brunel¹⁾) sind zwei stereoisomere 1,2-Cyclohexandiole dargestellt worden; wird das eine durch Hydratation des entsprechenden α -Oxyds gewonnene, seiner Entstehungsweise gemäß, als ein *cis*-Glykol betrachtet, so kommt offenbar dem anderen stereoisomeren durch Oxydation des Cyclohexens (mit Permanganat) erhaltenen Glykole eine *trans*-Form zu. Da die ausführliche Untersuchung über Konfiguration der Glykole, die bei der nach verschiedenen Methoden durchgeföhrten Oxydation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe entstehen, in vieler Hinsicht ein großes Interesse bietet, so beabsichtigen wir, diesen Vorgang der systematischen Prüfung zu unterwerfen. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir einige Tatsachen, die als Grundlage zur Konfigurationsbeurteilung der beiden stereoisomeren 1-Methyl-cyclohexandiole-1,2 dienen können.

Das Ausgangsprodukt, 1-Methyl-cyclohexen-1, wurde aus dem entsprechenden tertiären Alkohol, 1-Methyl-cyclohexanol-1, auf zwei Wegen dargestellt: einerseits wurde 1-Methyl-cyclohexanol-1 mit verd. Salpetersäure (spez. Gew. 1.075) im Rohr auf 100—110° erwärmt, anderseits wurde der Alkohol mit 50-proz. Schwefelsäure behandelt. In beiden Fällen wurden Kohlenwasserstoffe mit fast gleichen Eigenschaften gewonnen, Sdp. 109—110° bei 753 mm.

$d_4^{20} = 0.8122$; $n_{20} = 1.4503$. Mol.-Refr. C_7H_{12} ∞ . Ber. 31.86. Gef. 31.82.

Diese Eigenschaften stehen in gutem Einklange mit den Konstanten der besten Präparate, die von N. Zelinsky und J. Gutt²⁾, O. Wallach³⁾, K. Auwers⁴⁾ und anderen beschrieben worden sind.

1-Methyl-cyclohexen-1-oxyd.

Zur Gewinnung dieses Oxyds verwandten wir die schöne Methode von N. Prileschajew⁵⁾: Zu 400 ccm der ätherischen (4 g. aktiven Sauerstoff enthaltenden) Lösung von Benzoyl-hydroperoxyd wurden 23 g 1-Methyl-cyclohexen-1 hinzugefügt. Nach Ablauf von 5 Tagen wurde die Lösung mit Lauge ausgewaschen, der Äther mit einem Dephlegmator abdestilliert und der Rest fraktioniert. Erhalten 19 g Oxyd. Die niedrig siedende Fraktion enthält Spuren von Äther. Der Hauptbestandteil siedet unter 756 mm bei 137.5—138°.

¹⁾ A. ch. [8] 6, 245, 282 [1905].

²⁾ M. 38, 476 [1906]. ³⁾ A. 359, 297 [1908]. ⁴⁾ A. 387, 219 [1912].

⁵⁾ B. 42, 4811 [1909]; M. 42, 1387 [1910], 43, 609 [1911], 44, 613 [1912].

$d_4^{20} = 0.9300$; $n_{20} = 1.4430$. Mol.-Refr. $C_7H_{12}O$. Ber. 31.77. Gef. 31.96.

0.1524 g Sbst.: 0.4172 g CO_2 , 0.1488 g H_2O .

$C_7H_{12}O$. Ber. C 74.94, H 10.79. Gef. C 74.66, H 10.92.

cis-1-Methyl-cyclohexandiol-1.2.

10 g 1-Methyl-cyclohexen-1-oxyd erwärmt man mit 20 g Wasser in zugeschmolzenem Rohr auf 107—110°. Nach 2-stdg. Erhitzen verschwindet vollständig die obere Schicht. Die Flüssigkeit wurde mit Pottasche gesättigt und mit Chloroform extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Glykol im Vakuum überdestilliert. Sdp. 125° bei 20 mm. In der Vorlage erstarrt das Glykol zu einer krystallinischen Masse vom Schmp. 79—80°. Nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Chloroform mit Petroläther erhält man kleine, vierseitige Prismen, Schmp. 84°.

0.1067 g Sbst.: 0.2529 g CO_2 , 0.1063 g H_2O .

$C_7H_{14}O_2$. Ber. C 64.56, H 10.83. Gef. C 64.64, H 11.15.

Gegen erhöhte Temperatur in Gegenwart von Wasser erwies sich das Glykol ziemlich beständig. 2 g Substanz werden mit 10 ccm Wasser im Rohr auf 180° erwärmt. Nach 2-stdg. Erhitzen werden zwei Schichten sichtbar. Die obere, aus einem Keton bestehende, wurde vorläufig nicht näher untersucht. Die untere dampft man auf dem Wasserbade ein; den Tag nachher erstarrte der Rückstand zu einer festen Masse, deren Menge etwa 1 g betrug. Man kristallisiert das Produkt aus einem Gemisch von Benzin mit Äther. Die reine Verbindung hat den gleichen Schmelzpunkt wie das ursprüngliche Glykol, nämlich 84°. Daraus ist ersichtlich, daß unter den angedeuteten Bedingungen das *cis*-Glykol keine Umlagerung in das *trans*-Glykol erleidet.

trans-1-Methyl-cyclohexandiol-1.2.

Von O. Wallach⁶⁾ ist derselbe ungesättigte Kohlenwasserstoff mit Permanganat oxydiert worden. Als Reaktionsprodukte wurden erhalten: ein Glykol vom Schmp. 67°, δ-Acetyl-valeriansäure und wahrscheinlich auch Adipinsäure. Dadurch ist die Konstitution des Ausgangs-Kohlenwasserstoffs festgestellt. Theoretisch kann man sich nur zwei stereoisomere inaktive zum 1-Methyl-cyclohexen-1 gehörige Glykole vorstellen, und da die *cis*-Form dem oben angeführten, aus dem Oxyd erhaltenen Glykol zugeschrieben werden muß, so ergibt sich ohne weiteres die *trans*-Form für das Glykol von O. Wallach.

Es bleibt nur die Frage zu beantworten, ob nicht etwa ein Fall von Strukturisomerie vorliegt. Isomerie dieser Art könnte wirklich zustande kommen, wenn der Ausgangs-Kohlenwasserstoff, 1-Methyl-cyclohexen-1, eine Verunreinigung von semicyclischem Isomeren ($\Delta^{1.7}$) enthalten würde. Dann könnte man in dem einen Glykol ein 1-Methyl-cyclohexandiol-1.7 vermuten. Diese Vermutung ist aber aus folgendem Grunde ausgeschlossen: Das 1-Methyl-cyclohexandiol-1.7 ist schon früher von O. Wallach⁷⁾ beschrieben worden. Nach Angaben dieses Forschers liegt der Schmelzpunkt dieses Glykols bei 76—77°. Bei Bestimmung des Schmelzpunktes eines Gemisches des gewonnenen Glykols mit dem von O. Wallach ergab sich bedeutende Schmelzpunktterniedrigung.

6) A. 359, 299 [1908].

7) A. 347, 331 [1906].