

**286. S. Nametkin und N. Iwanoff: Über die stereoisomeren 1-Phenyl-cyclohexandiole-1.2.**

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

(Eingegangen am 5. Mai 1923.)

Auf Grund von theoretischen Überlegungen dürfte man zwei isomere, dem 1-Phenyl-cyclohexen-1 entsprechende Glykole erwarten, nämlich 1-*cis*- und 1-*trans*-Phenyl-cyclohexandiol-1.2, aber keines von ihnen ist bis jetzt beschrieben worden. Wir wollten durch Hydratation von 1-Phenyl-cyclohexen-1-oxyd (die letzte Verbindung war auch noch unbekannt) das entsprechende Glykol darstellen und dieses Glykol mit dem anderen vergleichen, dessen Entstehen bei unmittelbarer Oxydation des 1-Phenyl-cyclohexens-1 mit  $\text{KMnO}_4$  nach G. Wagner zu erwarten wäre. Diese drei genannten Verbindungen sind von uns erhalten und beschrieben worden.

Der Vergleich der Eigenschaften der beiden stereoisomeren Glykole lehrt uns, daß wir hier eine vollkommene Analogie mit den in vorstehender Abhandlung über 1-Methyl-cyclohexen-1 mitgeteilten Verhältnissen haben. Man sieht, daß auch hier bei Einwirkung von  $\text{KMnO}_4$  auf den ungesättigten Kohlenwasserstoff ein Glykol entsteht, das sich scharf von dem anderen Glykol, 1-*cis*-Phenyl-cyclohexandiol-1.2, unterscheidet, welch letzteres durch Hydratation des entsprechenden  $\alpha$ -Oxyds dargestellt wurde. Daraus folgt, daß man auch in diesem Falle bei Einwirkung von  $\text{KMnO}_4$  auf den ungesättigten Kohlenwasserstoff ein *trans*-, aber nicht ein *cis*-Glykol erhält.

**Beschreibung der Versuche.**

Als Ausgangsmaterial wurde das tertiäre 1-Phenyl-cyclohexanol-1 verwendet. Das letzte erhält man nach der Grignardschen Reaktion bei Einwirkung von Magnesium-brombenzol auf Cyclohexanon. Der Alkohol schmilzt bei 61–62° und siedet (unter 52 mm Druck) bei 176°, welche Zahlen mit den in der Literatur<sup>1)</sup> angegebenen völlig übereinstimmen.

**1-Phenyl-cyclohexen-1.**

Die Abspaltung von Wasser aus dem tertiären Alkohol 1-Phenyl-cyclohexanol-1 vollzieht sich in folgender Weise: Man erwärmt den Alkohol 3 Stdn. mit dem gleichen Volumen 50-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln.

Der daraus in Freiheit gesetzte Kohlenwasserstoff, Sdp. 128° (16 mm), hatte folgende, mit den Angaben der anderen Forscher übereinstimmende Konstanten:

$d_4^{20} = 0.9939$ ;  $n_{20} = 1.5695$ . — Mol.-Refr.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_9$ . Ber. 51.35. Gef. 52.15.

0.1424 g Sbst.: 0.4757 g  $\text{CO}_2$ , 0.1157 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ . Ber. C 91.08, H 8.92. Gef. C 91.11, H 9.09.

**1-Phenyl-cyclohexen-1-oxyd.**

20 g Phenyl-cyclohexen und 310 ccm einer ätherischen Lösung von Benzoyl-hydroperoxyd (2.03 g aktiven Sauerstoff enthaltend) wurden nach N. Prileschajews Methode<sup>2)</sup> bei Zimmertemperatur 5 Tage stehen gelassen. Nach geeigneter Bearbeitung erhält man das Oxyd als eine farblose

<sup>1)</sup> N. Kursanoff, *M.* 35, 1019 [1903]; Sabatier und Mailhe, *C. r.* 138, 1322 [1904].

<sup>2)</sup> B. 42, 4811 [1909].

ölige Flüssigkeit vom Sdp. 142—143° (25 mm). Die Ausbeute entspricht der Theorie.

$d_4^{20} = 1.0561$ ;  $n_{20} = 1.5434$ . — Mol.-Refr.  $C_6H_5$ ,  $C_6H_9O$   $\frac{1}{3}$ . Ber. 51.26, Gef. 52.12.

0.1412 g Sbst.: 0.4302 g  $CO_2$ , 0.1038 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{14}O$ . Ber. C 82.71, H 8.10. Gef. C 83.09, H 8.23.

Sehr bemerkenswert ist hier die bedeutende Exaltation der Molekularrefraktion, die wahrscheinlich durch die Nachbarstellung der dreigliedrigen cyclischen  $\alpha$ -Oxyd-Bindung zum Benzolkern zu erklären ist.

Durch Erwärmen mit Wasser wurde das Oxyd in das entsprechende Glykol verwandelt:

#### *cis*-1-Phenyl-cyclohexandiol-1.2.

Man erhitzt 13 g Phenyl-cyclohexen-oxyd mit 20 g Wasser 6 Stdn. auf 110°. Das nicht in die Reaktion eintretende Oxyd wurde mit Wasserdampf abgetrieben. Aus dem Rückstande scheiden sich nach dem Erkalten die großen Krystalle von Glykol ab. Das Glykol ist leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Benzol und krystallisiert schön aus Wasser in verlängerten, spröden, vierseitigen Prismen vom Schmp. 95°.

0.1267 g Sbst.: 0.3475 g  $CO_2$ , 0.0962 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{16}O_2$ . Ber. C 74.95, H 8.39. Gef. C 74.80, H 8.50

#### *trans*-1-Phenyl-cyclohexandiol-1.2.

47 g Phenyl-cyclohexen wurden mit 1-proz. Kaliumpermanganat bei 0° unter dauerndem Schütteln oxydiert. Hierdurch wurde die Reaktion bald zu Ende gebracht. Den nächsten Tag filtriert man das Mangansuperoxyd ab, sättigt die Lösung mit Kohlensäure und dampft im Vakuum ein. Das Glykol wurde mit Pottasche ausgesalzen, mit Chloroform aufgenommen und im Vakuum überdestilliert, Sdp. 166—167° (12 mm). Man erhält eine schwere, dicke, zur Krystallisation unfähige Flüssigkeit.

0.1158 g Sbst.: 0.4026 g  $CO_2$ , 0.1001 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{16}O_2$ . Ber. C 74.95, H 8.39. Gef. C 75.31, H 7.68.

Die geringe Ungenauigkeit der Analyse (Überschuß an Kohlensäure und Mangel an Wasser) dürfte wahrscheinlich auf die partielle Dehydratation des Glykols beim Überdestillieren zurückgeführt werden. Jedenfalls wird hierdurch der Unterschied in den Eigenschaften der beiden auf zwei verschiedenen Wegen dargestellten Glykole (das eine durch Hydratation von Phenyl-cyclohexen-oxyd, das andere durch Permanganat-Oxydation von Phenyl-cyclohexen) erklärt.

Die Wasserabspaltung von dem als Ausgangsmaterial dienenden Alkohol 1-Phenyl-cyclohexanol-1, kann nur in einer einzigen Richtung verlaufen, deswegen bietet dieser Fall besonderes Interesse. Es ist hier in keiner Weise möglich, daß die von uns gewonnenen Glykole, 1-Phenyl-cyclohexandiole-1.2, verschiedene Struktur besitzen. Offenbar liegt hier ein Stereoisomeriefall vor, und wenn dem einen, bei der Hydratation des Oxyds erhaltenen Glykol, nach seiner Bildungsweise die *cis*-Form zukommt, so kann das andere 1-Phenyl-cyclohexandiol-1.2 nur als ein *trans*-Glykol betrachtet werden.

#### $\delta$ -Benzoyl-valeriansäure, $C_6H_5.CO.[CH_2]_4.COOH$ .

Nachdem das *trans*-Glykol (durch Oxydation von Phenyl-cyclohexen mit Permanganat gewonnen) extrahiert wurde, säuert man die zurückbleibende wäßrige Lösung mit Salzsäure an. Die abgeschiedene Benzoyl-valeriansäure wurde mit Äther aufgenommen; nach Verdunsten des Äthers schmolz die Säure bei 70—72°. Das Rohprodukt wurde durch Überführung

in das Semicarbazon gereinigt. Dieses krystallisiert aus Wasser-Alkohol in kleinen Nadelchen, Schmp. 182—183°. Man zerlegt das Semicarbazon mit verd. Salzsäure und krystallisiert die erhaltene Säure aus heißem Wasser, wonach sie bei 77—78° schmolz, was mit den Literaturangaben<sup>3)</sup> vollkommen übereinstimmt.

### 287. S. Nametkin und Lydia Brüssoff:

#### Über das 4-Methyl-cyclohexen-1 und einige seiner Derivate.

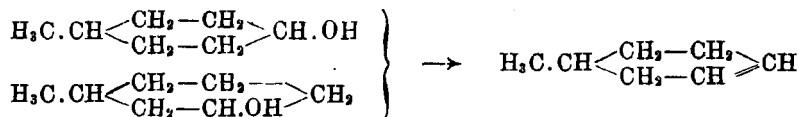
[Aus d. Chem. Laborat. d. II. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 5. Mai 1923.)

4-Methyl-cyclohexen-1 wurde vielfach von verschiedenen Autoren erhalten, indem man als wasserentziehendes Mittel Zinkchlorid (P. Sabatier, Mailhe<sup>1)</sup>, O. Wallach<sup>2)</sup>), Schwefelsäure (J. B. Senderens<sup>3)</sup>), Kaliumbisulfat (C. Harries<sup>4)</sup>) und Oxalsäure (A. Juery<sup>5)</sup>) verwendete; auch wurde 4-Methyl-cyclohexen-1 bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid (J. Gutt<sup>6)</sup>) auf 4-Methyl-cyclohexanol-1 und bei katalytischer Reduktion (Mailhe, Murat<sup>7)</sup>) des 4-Methyl-cyclohexanon-1-oxims als Nebenprodukt gewonnen.

Wenn man alle diese Präparate miteinander vergleicht, so fällt es besonders auf, daß sie in ihren physikalischen Eigenschaften nicht übereinstimmen, was von O. Wallach<sup>8)</sup> erklärt wurde. Er zeigte, daß bei der Wasserentziehung mit Hilfe der energisch wirkenden Reagenzien eine partielle Umlagerung der Doppelbindung stattfindet, so daß neben dem normalen Reaktionsprodukt, dem 4-Methyl-cyclohexen-1, ein isomerer Kohlenwasserstoff, das 1-Methyl-cyclohexen-1, erhalten wird. Infolgedessen blieben die Eigenschaften des 4-Methyl-cyclohexens-1 bis jetzt unaufgeklärt.

Es soll hier noch ein in der Literatur als 4-Methyl-cyclohexen-1 beschriebenes Naphthylen erwähnt werden, das von verschiedenen Autoren<sup>9)</sup> durch die Wasserabspaltung aus 3-Methyl-cyclohexanol-1 erhalten wurde. W. Markownikoff zeigte, daß bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffes die  $\beta$ -Methyl-adipinsäure entsteht, und zog daraus den Schluß, daß die Wasserabspaltung aus 3-Methyl-cyclohexanol-1 in der 1.6-Richtung stattfindet, so daß dieser Kohlenwasserstoff mit dem 4-Methyl-cyclohexen-1 identisch sein muß:



Aber, wie es unten nachgewiesen wird, war das aus 3-Methyl-cyclohexanol-1 gewonnene Naphthylen kein einheitlicher Stoff. Das ist leicht

<sup>3)</sup> E. Bauer, C. r. 155, 288 [1912]; A. ch. [9] 1, 384 [1914]; M. Le-Brazidec, C. r. 159, 774 [1914]; Bl. [4] 17, 97 [1915]; K. v. Auwers und W. Trappmann, B. 48, 1217 [1915].

<sup>1)</sup> C. r. 140, 350 [1905].

<sup>2)</sup> A. 359, 305 [1908].

<sup>3)</sup> C. r. 154, 1168 [1912].

<sup>4)</sup> A. 395, 254 [1913].

<sup>5)</sup> Bl. [4] 17, 167 [1915].

<sup>6)</sup> B. 40, 2066 [1907].

<sup>7)</sup> Bl. [4] 9, 464 [1911].

<sup>8)</sup> A. 359, 306 [1908].

<sup>9)</sup> W. Markownikoff, M. 34, 632 [1902]; N. Zelinsky, B. 35, 2488 [1902]; O. Wallach, A. 329, 368 [1903]; W. Markownikoff, M. 35, 389 [1903], 36, 39 [1904]; Zelikoff, B. 37, 1374 [1904].