

Zeit bis zur vollständigen Entfärbung des TR bei Zimmertemperatur bestimmt. Die Versuche mit Glucose wurden analog ausgeführt, jedoch an Stelle fester Substanz entsprechende Glucoselösung verwendet (Tafel).

	Glucose	Galaktose		Glucose	Galaktose
Entfärbungszeit in Min. für 2 ccm $m/1000$ TR, das 0.36 mg Endiolat äquivalent ist	1	1.5	Entfärbungszeit 2 ccm $m/1000$ TR (äquivalent 0.72 mg Endiolat)	2	3.25
Überoxydationsfaktor, bezogen auf vorhandenes Endiolat (aus Extinktion berechnet)	2	1.5		3	2.5
Gehalt an Endiolat beim Endpunkt der Reaktion (aus Abnahme der Extinktion der CO-Bande, ber. in % der CO-Form)	$\approx 20\%$ (0.17 mg)	$\approx 22\%$ (0.23 mg)		$\approx 28\%$ (0.24 mg)	$\approx 28\%$ (0.29 mg)

142. Friedrich Nerdel, Bernhard Gnauck und Günter Kresze: Optische Aktivität und chemische Konstitution, IV. Mitteil.: Unsymmetrisch-disubstituierte Dibenzalverbindungen des (+)-3-Methyl-cyclohexanons¹⁾

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 10. März 1955)

Eine Reihe von Dibenzalverbindungen des (+)-3-Methyl-cyclohexanons, deren Benzalreste unterschiedlich substituiert sind, wurde dargestellt. Ihre Rotationsdispersion läßt sich im Rahmen früher entwickelter Vorstellungen deuten.

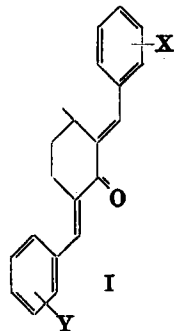
In den beiden ersten Mitteilungen dieser Reihe^{1,2)} war über die Rotationsdispersion von symmetrisch-disubstituierten (I, X=Y) bzw. monosubstituierten (I, Y=H) Dibenzalverbindungen des (+)-3-Methyl-cyclohexanons berichtet worden. Das System hatte sich dabei zur Behandlung der Frage, welchen Einfluß Kernsubstituenten auf den Drehwert optisch-aktiver Phenylverbindungen besitzen, sehr geeignet erwiesen. Weitere Aussagen können nun gewonnen werden, falls Verbindungen I mit $X \neq Y$ und $Y \neq H$ geprüft werden, also durch Messung der Rotation von unsymmetrisch-disubstituierten Dibenzalverbindungen des Ketons. Das Ergebnis solcher Messungen soll in der vorliegenden Mitteilung diskutiert werden.

Dargestellt wurden dazu Dibenzalverbindungen, die sich von der 6-Anisal-, 6-[4-Methyl-benzal]- und 6-[4-Chlor-benzal]-Verbindung des (+)-3-Methyl-

¹⁾ III. Mitteil.: F. Nerdel u. E. Henkel, Chem. Ber. **86**, 1002 [1953].

²⁾ F. Nerdel u. G. Kresze, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 234 [1952]; F. Nerdel, B. Gnauck u. G. Kresze, Liebigs Ann. Chem. **580**, 35 [1953].

cyclohexanons ableiten. Die Darstellung erfolgte in üblicher Weise durch Kondensation der obigen Monobenzalverbindungen mit Benzaldehyden in Methanol bei Gegenwart von Natriummethylat. Die Reaktion verläuft glatt und mit guter Ausbeute bei negativ substituierten Aldehyden. Optisch-aktives 3-Methyl-6-benzal-2-anisal-cyclohexanon, als Beispiel für eine Verbindung mit einem positiven Substituenten in der 2-Benzalgruppe, konnte so nicht gewonnen werden, seine Darstellung gelang unter Ausnutzung der Ergebnisse, die bei der kinetischen Untersuchung der Aldolkondensation bei den 6-Benzal-methylcyclohexanon gewonnen worden waren³⁾. Die Monobenzalverbindungen wurden analog dem Verfahren von O. Vorländer und K. Kunze⁴⁾ durch Kondensation von 3-Methyl-cyclohexanon (2 Moll.) mit den Benzaldehyden (1 Mol.) in verdünnter, wäßriger Natronlauge dargestellt, als Zwischenprodukte konnten dabei 3-Methyl-6-[3-chlor- α -oxy-benzyl]-, -6-[4-chlor- α -oxy-benzyl]- und -6-[4-brom- α -oxy-benzyl]-cyclohexanon gefaßt werden.



Die Rotationsdispersionen der neu dargestellten Dibenzalverbindungen in Benzol, Aceton und Chloroform bei 20° sind in Tafel 1–5 angegeben, zum Vergleich sind auch die früher erhaltenen Werte eingefügt.

Tafel 1. Rotationsdispersionen von in 2-Stellungsubstituierten 2,6-Dibenzal-Verbindungen des (+)-3-Methyl-cyclohexanons bei 20°

Substituenten, Lösungsmittel	[M] _C	[M] _D	[M] _{Hg*}	[M] _F
2- <i>m</i> -NO ₂				
Benzol	+ 38°	+ 95°	+145°	+278°
Aceton	+ 73°	+131°	+182°	+342°
Chloroform	+ 76°	+134°	+163°	+343°
2- <i>m</i> -Cl				
Benzol	+ 31°	+ 53°	+ 70°	+195°
Aceton	+ 27°	+ 46°	+ 92°	+208°
Chloroform	- 3°	+ 26°	+ 35°	+154°
2- <i>p</i> -NO ₂				
Benzol	+ 18°	+ 24°	+ 36°	+137°
Aceton	+ 27°	+ 45°	+ 99°	+168°
Chloroform	+ 18°	+ 40°	+ 53°	+173°
2- <i>p</i> -Cl				
Benzol	- 68°	- 47°	- 47°	+ 27°
Aceton	+ 58°	+ 61°	+ 88°	+197°
Chloroform	- 73°	- 95°	-106°	-145°
2-H				
Benzol	- 38°	- 47°	- 37°	+ 18°
Aceton	- 42°	- 47°	- 42°	- 4°
Chloroform	-101°	-123°	-132°	-121°
2- <i>p</i> -OCH ₃				
Benzol	-174°	-309°	-362°	-476°
Aceton	-206°	-286°	-367°	-515°
Chloroform	-257°	-389°	-488°	-712°

³⁾ G. Kresze u. B. Gnauck, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck. ⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2078 [1926]. *) Hg-Linie 546 mμ.

Tafel 2. Rotationsdispersionen von in 2-Stellung substituierten 2-Benzal-6-[4-chlor-benzal]-Verbindungen des (+)-3-Methyl-cyclohexanons bei 20°

Substituenten, Lösungsmittel	[M] _C	[M] _D	[M] _{Hg*}	[M] _F
2- <i>m</i> -NO ₂				
Benzol	+ 76°	+121°	+182°	+341°
Aceton	+ 68°	+147°	+175°	+378°
Chloroform	+ 50°	+125°	+176°	+307°
2- <i>p</i> -NO ₂				
Benzol	+ 23°	+ 91°	+145°	+251°
Aceton	+ 32°	+ 64°	+119°	+222°
Chloroform	+ 17°	+ 34°	+ 74°	+153°
2- <i>m</i> -Cl				
Benzol	+ 8°	+ 33°	+ 91°	+207°
Aceton	+ 13°	+ 47°	+ 80°	+154°
Chloroform	+ 19°	+ 19°	+ 25°	+ 95°
2- <i>p</i> -Cl				
Benzol	- 39°	- 29°	- 12°	+ 78°
Aceton	- 33°	- 35°	- 19°	+ 43°
Chloroform	- 77°	- 95°	- 96°	- 69°
2-H				
Benzol	- 24°	- 43°	- 26°	+ 32°
Aceton	- 32°	- 53°	- 40°	+ 16°
Chloroform	-104°	-133°	-146°	-159°

Tafel 3. Rotationsdispersionen von in 2-Stellung substituierten 2-Benzal-6-[4-methyl-benzal]-Verbindungen des (+)-3-Methyl-cyclohexanons bei 20°

Substituenten, Lösungsmittel	[M] _C	[M] _D	[M] _{Hg*}	[M] _F
2- <i>m</i> -NO ₂				
Benzol	+123°	+169°	+296°	+453°
Aceton	+117°	+176°	+280°	+475°
Chloroform	+ 98°	+154°	+245°	+441°
2- <i>p</i> -NO ₂				
Benzol	+ 58°	+103°	+148°	+360°
Aceton	+ 63°	+115°	+212°	+292°
Chloroform	+ 36°	+ 72°	+122°	+281°
2- <i>m</i> -Cl				
Benzol	+ 59°	+118°	+188°	+347°
Aceton	+ 47°	+101°	+171°	+249°
Chloroform	+ 16°	+ 48°	+ 88°	+209°
2- <i>p</i> -Cl				
Benzol	- 38°	- 15°	+ 38°	+122°
Aceton	- 20°	0°	+ 35°	+120°
Chloroform	-121°	-101°	- 70°	- 20°
2-H				
Benzol	- 17°	+ 9°	+ 26°	+100°
Aceton	- 20°	- 20°	+ 14°	+ 34°
Chloroform	-116°	-106°	- 92°	- 67°
2- <i>p</i> -CH ₃				
Benzol	- 72°	-101°	- 94°	- 44°
Aceton	- 71°	-118°	-118°	-158°
Chloroform	-178°	-220°	-242°	-287°

*) Hg-Linie 546 mμ.

Tafel 4. Rotationsdispersionen von in 2-Stellung substituierten 2-Benzal-6-anisal-Verbindungen des (+)-3-Methyl-cyclohexanons bei 20°

Substituenten, Lösungsmittel	[M] _C	[M] _D	[M] _{Hg*}	[M] _F
2- <i>m</i> -NO ₂				
Benzol	+190°	+305°	+455°	+807°
Aceton	+224°	+324°	+449°	+760°
Chloroform	+204°	+305°	+428°	+807°
2- <i>p</i> -NO ₂				
Benzol	+142°	+223°	+321°	+698°
Aceton	+127°	+178°	+280°	+568°
Chloroform	+101°	+154°	+236°	+485°
2- <i>m</i> -Cl				
Benzol	+143°	+236°	+335°	+720°
Aceton	+115°	+196°	+277°	+581°
Chloroform	+ 85°	+154°	+220°	+519°
2- <i>p</i> -Cl				
Benzol	+ 68°	+145°	+196°	+400°
Aceton	+ 28°	+113°	+142°	+303°
Chloroform	0°	+ 24°	+ 46°	+264°
2-H				
Benzol	+ 52°	+ 87°	+162°	+330°
Aceton	- 93°	- 60°	+ 5°	+ 99°
Chloroform	-141°	-125°	-125°	+ 5°
2- <i>p</i> -OCH ₃				
Benzol	-105°	-142°	-168°	-220°
Aceton	-140°	-176°	-220°	-296°
Chloroform	-231°	-316°	-394°	-564°

Tafel 5. Rotationsdispersionen von in 6-Stellung substituierten 6-Benzal-2-[4-brom-benzal]-Verbindungen des (+)-3-Methyl-cyclohexanons bei 20°

Substituenten, Lösungsmittel	[M] _C	[M] _D	[M] _{Hg*}	[M] _F
6- <i>m</i> -Cl				
Benzol	-140°	-161°	-191°	-201°
Aceton	- 64°	-100°	- 91°	- 73°
Chloroform	-153°	-167°	-202°	-230°
6- <i>p</i> -Br				
Benzol	- 20°	- 13°	+ 5°	+ 53°
Aceton	+ 8°	+ 39°	+ 31°	+ 86°
Chloroform	- 79°	-114°	-129°	-114°
6-H				
Benzol	- 54°	- 63°	- 32°	+ 27°
Aceton	- 20°	- 29°	- 16°	+ 49°
Chloroform	-122°	- 76°	- 99°	-151°

Bei der Diskussion dieser Messungen sollen folgende Fragen behandelt werden:

1. Welchen Einfluß haben Substituenten in der 2- bzw. 6-Benzalgruppe auf Drehwert und Dispersion der Verbindungen ?

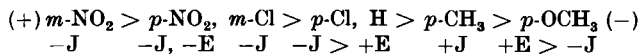
*) Hg-Linie 546 mμ.

2. Ist die früher für den Substituenteneinfluß gegebene Deutung auch bei den jetzt untersuchten Verbindungen anwendbar?
3. Tritt die bei monosubstituierten Dibenzalverbindungen beobachtete Abhängigkeit des Substituenteneinflusses vom Lösungsmittel auch bei den untersuchten Verbindungen auf?

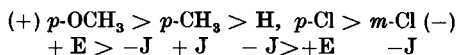
Bei der Auswertung sollten dabei – wie schon früher – Beziehungen gesucht werden zwischen dem Einfluß der Kernsubstituenten auf den Drehwert und ihrem polaren Effekt; unterschieden soll dabei werden zwischen Donor-(+)- und Acceptor(-)-Gruppen sowie zwischen induktivem (J-) und mesomem bzw. elektromerem (E-) Effekt.

1. Unabhängig von der Substitution an der 6-ständigen Benzalgruppe und der Art des Lösungsmittels zeigen alle Verbindungen, deren Substituent am 2-Benzalrest $m\text{-NO}_2$ (-J), $p\text{-NO}_2$ (-J, -E) oder $m\text{-Cl}$ (-J) ist, eine (mit abnehmender Wellenlänge) ins Positive gerichtete, dagegen die in 2-Stellung durch $p\text{-OCH}_3$ (+E > -J) substituierten eine ins Negative gerichtete Dispersion; diese muß allgemein auch dem $p\text{-CH}_3$ -Derivat zugesprochen werden. Hier, bei der p -Chlorverbindung (-J > +E) und bei den in 2-Stellung unsubstituierten Dibenzal-methylcyclohexanon tritt in mehreren Fällen und in verschiedenen Lösungsmitteln anomale Dispersion auf.

Für die Größe der Drehwerte ergibt sich, nach den Kernsubstituenten der 2-Benzalgruppe geordnet, die Folge:



Anders ist der Einfluß der Substituenten im 6-ständigen Benzalrest. Hier hängt die Richtung der Dispersionskurven jeweils von der Art der 2-Benzalgruppe – und zum Teil auch vom Lösungsmittel – ab. Für die Größe der Drehwerte jedoch ergibt sich unabhängig von anderen Substituenten und Medium:



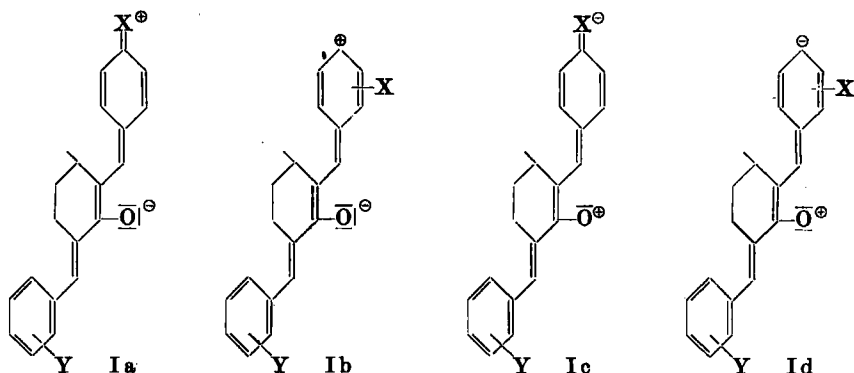
Eine Ausnahme bildet dabei die 6- $p\text{-NO}_2$ -Gruppe (untersucht nur 3-Methyl-2,6-bis-[p -nitro-benzal]-cyclohexanon), deren Stellung innerhalb der Reihe stark lösungsmittelabhängig ist.

2. Diese Ergebnisse stützen und ergänzen die bisherigen Annahmen aufs beste. Zur Deutung des Kernsubstituenteneinflusses war früher folgendes angenommen worden:

Der Grundzustand der Dibenzal-methylcyclohexanone ist weitgehend durch Formel I gegeben; am niedrigsten Anregungszustand sind jedoch vorwiegend polare Grenzformen wie Ia–Id beteiligt.

Durch die Art des Kernsubstituenten werden dabei Möglichkeit, Wahrscheinlichkeit und Ausmaß der Beteiligung der einzelnen Grenzformen an der Mesomerie im Anregungszustand beeinflußt und damit auch das Übergangsmoment μ bestimmt. Durch μ andererseits ist bei Berücksichtigung nur einer Absorptionsbande, die für alle untersuchten Verbindungen bei ähnlichen Wel-

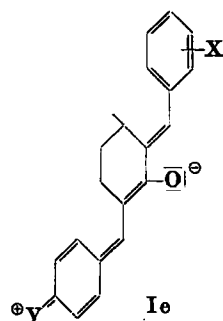
lenlängen liegen sollte, die Größe der Drehwerte und die Richtung der Dispersionskurve gegeben. Eine Folgerung aus dieser Überlegung ist, daß bei Donorgruppen als Substituenten die Dispersionskurve eine andere Richtung besitzen



sollte als bei Acceptorgruppen, weiterhin sollten die Drehwerte von monokernsubstituierten Dibenzalverbindungen Zwischenwerte besitzen zwischen denen von Verbindungen mit „(-)“-Kernsubstituenten und denen von Substanten, deren Kernsubstituenten vorwiegend „(+)-“ Effekte aufweisen.

Wie bei den symmetrisch-disubstituierten Dibenzal-methylcyclohexanonon sind nach den Werten der Tafeln 1–5 auch bei den unsymmetrisch disubstituierten Verbindungen in Bezug auf die 2-ständige Benzalgruppe diese Folgerungen erfüllt.

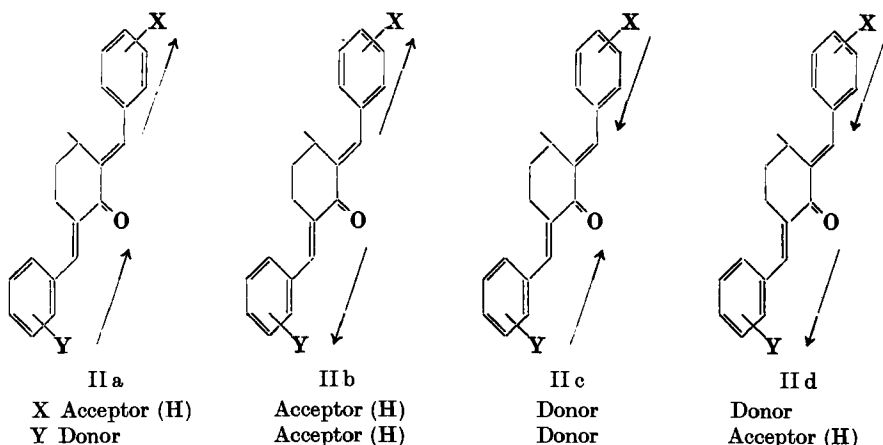
Die neuen Ergebnisse lassen jedoch eine wichtige weitere und erweiterte Aussage zu. Die Tatsache, daß Substituenten an der 6-Benzalgruppe die Richtung der Dispersionskurve nicht bestimmen, läßt darauf schließen, daß Übergänge in Anregungszustände, die durch Ie und Analoga symbolisiert werden, im vorliegenden Fall keinen bedeutenden Einfluß auf die optische Aktivität besitzen. Mitbestimmend dagegen wirken die 6-ständigen Substituenten auf die Größe der Drehwerte. Eine Deutung dieses Effekts kann vielleicht so erfolgen:



Nach dem eben Gesagten ist die Richtung der Dispersionskurve durch die Art des Übergangs, $\text{I} \rightarrow \text{Ia}$ (Ib) oder $\text{I} \rightarrow \text{Ic}$ (Id), gegeben, diese wiederum durch die Art des Kernsubstituenten an der 2-Benzalgruppe. „Negative“ Kernsubstituenten (mit (-)-Effekten) verschieben dabei die molekulare Drehung – gegenüber der unsubstituierten Verbindung – zu positiveren Werten, als Auswirkung der Begünstigung der Grenzform Ic (Id) im Anregungszustand durch sie. Dieser Übergang $\text{I} \rightarrow \text{Ic}$ wird nun erleichtert, falls viel leichtbewegliche π -Elektronen an der Carbonylgruppe zur Verfügung stehen, und erschwert, falls die π -Elektronen der CO-Gruppe auch nach der anderen Seite hin, zur 6-Benzalgruppe, weggezogen werden. Das heißt aber: Donorgruppen

als Substituenten in der 6-Benzalgruppe – die die Elektronendichte am CO erhöhen – wirken verstärkend auf eine Drehwertverschiebung ins Positive, Acceptorgruppen schwächend. Umgekehrt muß bei Gegenwart von Kernsubstituenten mit positiven Effekten in der 2-Benzalgruppe, also einem kleineren (negativeren) Drehwert als bei der unsubstituierten Dibenzalverbindung, Verkleinerung der Verschiebung ins Negative durch Donorgruppen in 6-Stellung, Vergrößerung durch Acceptorgruppen auftreten.

Der „Elektronenschub“, der beim Übergang vom Grund- in den Anregungszustand erfolgt, erfaßt also das π -Elektronensystem als ganzes, das Übergangsmoment μ kann gewissermaßen durch Addition zweier Vektoren erhalten werden, die die – durch die Kernsubstituenten bewirkbaren und bewirkten – Elektronenverschiebungen in den beiden Benzalgruppierungen charakterisieren:



Die aus diesen Vorstellungen erschlossene – unabhängig von der Substitutionsart an der 2-Benzalgruppe gültige – Drehwertfolge bei Wechsel des Substituenten am 6-Benzalrest:



stimmt mit der tatsächlich gefundenen überein.

Alle 4 möglichen Fälle, IIa–II d, sind in gewissem Grade bei den Benzal-anisal-methylcyclohexanonen verwirklicht, in Benzol z. B. gilt hier:

Substituenten	2-H, 6- $p\text{-OCH}_3$	2-H, 6-H	2- $p\text{-OCH}_3$, 6- $p\text{-OCH}_3$	2- $p\text{-OCH}_3$, 6-H
Drehwert (D-Linie) ..	+87°	-47°	-142°	-309°
Dispersion	positiv	anomal	negativ	negativ
Anregungszustand ...	II a	II b	II c	II d

3. Auch die Ergebnisse über den Lösungsmittel einfluß auf die Rotationsdispersion der Dibenzal-methylcyclohexanone bestätigen und erweitern die früheren Annahmen. Daß die Verbindungen solvatisiert sind, und daß die Solvation vor allem die Elektronenstruktur der – am „Molekülrand“ liegenden –

polaren Gruppen verändert, ist wahrscheinlich. Ausmaß der Solvatation und der Art der Strukturveränderung werden die Größe der Drehwerte in allen Fällen beeinflussen. Eine Veränderung der Dispersionsrichtung ist jedoch nur bei Gegenwart von Substituenten zu erwarten, deren induktive und mesomere Effekte entgegengesetzt gerichtet und fast gleich stark (p -ständiges Halogen, $-J > +E$) bzw. nur schwach oder nicht ausgebildet sind (p -CH₃, H). Bei Verbindungen mit solchen Substituenten wird Wechsel der Dispersion mit dem Lösungsmittel auch tatsächlich häufig beobachtet (vergl. z. B. Tafel 5). Die anomale Dispersion, die bei ihnen ebenfalls oft auftritt, ist in den gleichen Struktureigentümlichkeiten begründet: Keine der beiden konträren Grenzformen Ia,b bzw. Ic,d ist besonders begünstigt, mehrere Anregungszustände sind daher möglich und gleich wahrscheinlich; diese bestimmen in ihrer Gesamtheit die Dispersionskurve. Anomale Dispersion ist, wie in der I. Mitteilung abgeleitet, die Folge.

Bemerkenswert ist, daß bei der 2-*m*-Nitro-6-*p*-methoxy-Verbindung (vergl. Tafel 4), bei der die innermolekulare Polarisierung sehr stark und eindeutig ist, die Größe des Drehwertes bei Wechsel des Lösungsmittels fast gar nicht variiert.

Nach den oben beschriebenen Ergebnissen erweisen sich auch bei unsymmetrisch-disubstituierten Dibenzalverbindungen des (+)-3-Methyl-cyclohexanons die früher aufgestellten Theoreme über den Einfluß von Kernsubstituenten auf die Rotationsdispersion optisch-aktiver Phenylverbindungen als zutreffend. Aus dem jetzt vorliegenden Material können zusätzliche, prüfbare Aussagen über den Einzeleinfluß jeder der beiden Benzalgruppierungen sowie ihr Zusammenwirken gewonnen werden.

Die Drehwerte der als Zwischenprodukte erhaltenen Monobenzalaldole und Monobenzalverbindungen des (+)-3-Methyl-cyclohexanons sind in Tafel 6 und 7 zusammengestellt, die Messungen sollen später, im Zusammenhang mit solchen an anderen Verbindungen, ausgewertet werden.

Tafel 6. Rotationsdispersionen von 6-Monobenzal-Verbindungen des (+)-3-Methyl-cyclohexanons bei 20°

Substituenten, Lösungsmittel	[M] _C	[M] _D	[M] _{Hg*}	[M] _F
6-<i>p</i>-Cl				
Benzol	- 83°	-102°	-139°	-212°
Aceton	-228°	-310°	-389°	-559°
Chloroform	-246°	-352°	-460°	-638°
6-H				
Chloroform	-241°	-319°	-396°	-591°
6-<i>p</i>-CH₃				
Benzol	-323°	-435°	-534°	-801°
Aceton	-309°	-411°	-491°	-720°
Chloroform	-253°	-355°	-462°	-697°
6-<i>p</i>-OCH₃				
Chloroform	-391°	-544°	-673°	-1020°

*) Hg-Linie 546 mμ.

Tafel 7. Rotationsdispersionen von substituierten 3-Methyl-6-[α -oxybenzyl]-cyclohexanon (Monoaldolen) bei 20°

Substituenten, Lösungsmittel	[M] _C	[M] _D	[M] _{Hg*}	[M] _F
<i>p</i> -Cl				
Benzol	-134°	-175°	-201°	-272°
Aceton	- 96°	-119°	-142°	-170°
Chloroform	-104°	-129°	-154°	-238°
<i>m</i> -Cl				
Benzol	-192°	-245°	-295°	-393°
Aceton	-110°	-145°	-175°	-240°
Chloroform	-178°	-229°	-266°	-356°
H				
Benzol	-188°	-245°	-296°	-397°
Aceton	-125°	-151°	-185°	-233°
Chloroform	-306°	-392°	-464°	-620°
<i>p</i> -Br				
Benzol	-314°	-370°	-451°	-602°
Aceton	-181°	-212°	-262°	-355°
Chloroform	-238°	-289°	-334°	-456°

Der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin danken wir für die Überlassung von Mitteln, der Firma Haarmann & Reimer, Holzminden (Weser), für das als Ausgangsmaterial verwendete Poleiöl.

Beschreibung der Versuche

Isolierung von Pulegon, Darstellung von (+)-3-Methyl-cyclohexanon, (-)-3-Methyl-6-benzal-cyclohexanon und einiger Dibenzalverbindungen des 3-Methyl-cyclohexanons vergl. i. c.⁵⁾. Reinigung des (+)-3-Methyl-cyclohexanons über das Semicarbazon nach N. Zelinsky⁶⁾. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 177–178°.

Rotationsdispersion [M] bei 20°

Lösungsmittel	g/100 cem	[M] _C	[M] _D	[M] _{Hg*}	[M] _F
Aceton	0.295	+34°	+26°	+20°	+ 6°
Chloroform	0.264	-26°	-19°	-29°	-45°

Rückgewinnung des (+)-3-Methyl-cyclohexanons hieraus nach F. Tiemann und R. Schmidt⁷⁾: Sdp._{12.5} 56–56.5°; n_D^{20} 1.4457.

Rotationsdispersion α bei 18° ($l = 1$; flüssig)

α_C	α_D	α_{Hg*}	α_F
+8.53°	+12.28°	+16.64°	+24.00°

*) Hg-Linie 546 m μ .

⁵⁾ F. Nerdel, B. Gnauck u. G. Kresze, Liebigs Ann. Chem. 580, 53 [1953].

⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1541 [1897]. ⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3719 [1900].

2,6-Dibenzal-Verbindungen des (+)-3-Methyl-cyclohexanons

Dargest. Verbindungen	Weg	Reakt.-Dauer	Ausb. % d. Th.	Umkrist.	Schmp.	Aussehen, Analysen, Bemerkungen
Opt. akt. 3-Methyl-6-benzal-2-[3-nitro-benzal]-cyclohexanon	a	2 Tage	35	1mal aus Methanol, 2mal aus Petroläther-Chloroform (4:1)	82.5—83°	Gelbe Kristalle $C_{20}H_{21}O_3N$ (333.4) Ber. C 75.65 H 5.75 N 4.20 Gef. C 75.78 H 5.73 N 4.20 Zeigt beim Eindunsten aus methanol. Lsg. den Schmp. 87.5—88.5°
Opt. aktiv. 3-Methyl-2-benzal-6-anisal-cyclohexanon	b	3 Tage	55	je 2mal abwechselnd aus Methanol und Petroläther (Impfkrist. durch Zugabe von Wasser)	88.5—89.5°	$C_{20}H_{21}O_3$ (318.4) Ber. C 82.96 H 6.97 Gef. C 83.11 H 6.94
Opt. akt. 3-Methyl-2-[3-nitro-benzal]-6-anisal-cyclohexanon	a	1 Tag	91	je 1mal aus Methanol und Petroläther-Chloroform (4:1)	129.5—130.5°	Gelbe Nadeln $C_{20}H_{21}O_3N$ (363.4) Ber. C 72.71 H 5.88 N 3.86 Gef. C 73.16 H 5.92 N 3.95
Opt. akt. 3-Methyl-2-[4-nitro-benzal]-6-anisal-cyclohexanon	b	8 Tage	88	4mal aus Petroläther, Methanol bzw. Petroläther-Chl.	143—143.5°	Gelbe Nadeln $C_{20}H_{21}O_3N$ (363.4) Ber. C 72.71 H 5.88 N 3.86 Gef. C 72.71 H 5.88 N 3.78
Opt. akt. 3-Methyl-2-[4-chlor-benzal]-6-anisal-cyclohexanon	a	2 Tage	56	2mal aus Petroläther 1mal aus Methanol	113.5—114.5°	$C_{20}H_{21}O_2Cl$ (352.9) Ber. C 74.88 H 6.00 Gef. C 74.67 H 6.18
Opt. akt. 3-Methyl-2-[3-chlor-benzal]-6-anisal-cyclohexanon	b	3 Tage	65	aus Petroläther-Chl. und aus Methanol-Chl.	132—133°	$C_{20}H_{21}O_2Cl$ (352.9) Ber. C 74.88 H 6.00 Gef. C 74.79 H 6.10
Opt. akt. 3-Methyl-2-benzal-6-(4-methyl-benzal)-cyclohexanon	b	12 Stdn. auf dem Wassertbad bei 60°	68 (nach Abkühlen auf 0°)	2mal aus Petroläther	108.5—109° (Klarpunkt bei 109.5°)	Gelbe Kristalle $C_{22}H_{25}O$ (302.4) Ber. C 87.37 H 7.33 Gef. C 87.11 H 7.39
Opt. akt. 3-Methyl-2-[4-nitro-benzal]-6-(4-methyl-benzal)-cyclohexanon	b	2 Tage	68	aus Petroläther-Chl. und aus Methanol-Chl.	149.2—149.8°	Gelbbelbe Kristalle $C_{22}H_{25}O_2N$ (347.4) Ber. C 78.05 H 6.09 N 4.03 Gef. C 78.02 H 6.17 N 3.94
Opt. akt. 3-Methyl-2-[4-chlor-benzal]-6-(4-methyl-benzal)-cyclohexanon	b	2 Tage	84	aus Petroläther-Chl. und Methanol-Chl.	143.5—144.5°	$C_{22}H_{25}OCl$ (336.8) Ber. C 78.44 H 6.28 Gef. C 78.76 H 6.36
Opt. akt. 3-Methyl-2-[3-chlor-benzal]-6-(4-methyl-benzal)-cyclohexanon	b	3 Tage	73	aus Petroläther-Benzol und Methanol-Benzol	142.5—143.0°	$C_{22}H_{25}OCl$ (336.8) Ber. C 78.44 H 6.28 Gef. C 78.76 H 6.33
Opt. akt. 3-Methyl-6-(4-chlor-benzal)-2-[3-nitro-benzal]-cyclohexanon	c	2 Tage	57	aus Methanol und Petroläther	108.5—109.5°	$C_{22}H_{25}O_2NCl$ (367.8) Ber. C 68.57 H 4.63 N 5.81 Gef. C 68.59 H 5.04 N 5.78
Opt. akt. 3-Methyl-6-(4-chlor-benzal)-2-[4-nitro-benzal]-cyclohexanon	b	3 Tage	83	aus Petroläther-Chl. (6:1) und aus Methanol-Chl. (5:1)	153—154.5°	$C_{22}H_{25}O_2NCl$ (367.8) Ber. C 68.57 H 4.63 N 5.81 Gef. C 68.19 H 5.04 N 5.74
Opt. akt. 3-Methyl-2-[3-chlor-benzal]-6-(4-chlor-benzal)-cyclohexanon	c	2 Tage	61	aus Methanol-Chl. und aus Petroläther	139—140°	$C_{22}H_{25}O_2Cl$ (357.3) Ber. C 70.60 H 6.08 Gef. C 70.23 H 5.19

Folgende 6-Monobenzal-Verbindungen wurden nach Vorländer und Kunze⁴⁾ (vergl. auch⁵⁾) aus 0.1 Mol (+)-3-Methyl-cyclohexanon und 0.05 Mol substituierten Benzaldehyds dargestellt:

Opt.akt. 3-Methyl-6-[4-methyl-benzal]-cyclohexanon: Nach 9 Wochen 91% Ausbeute; nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 81–82°.

$C_{15}H_{18}O$ (214.3) Ber. C 84.07 H 8.47 Gef. C 83.91 H 8.25

Opt.akt. 3-Methyl-6-anisal-cyclohexanon: Nach 5 Tagen 87% Ausbeute. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 89.5–91°.

Nachstehende 6-[α -Oxy-benzyl]-Verbindungen des (+)-3-Methyl-cyclohexanons wurden an Stelle der erwarteten 6-Benzal-Verbindungen, wie früher beschrieben⁵⁾, erhalten:

Opt.akt. 3-Methyl-6-[4-chlor- α -oxy-benzyl]-cyclohexanon: Nach 25 Tagen in 39-proz. Ausbeute. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther wurden feine, weiße Nadeln vom Schmp. 103.5–104.5° erhalten.

$C_{14}H_{17}O_2Cl$ (252.7) Ber. C 66.53 H 6.78 Gef. C 66.65 H 6.85

Opt.akt. 3-Methyl-6-[3-chlor- α -oxy-benzyl]-cyclohexanon: Nach 1 Tag Abscheidung weißer Kristalle; Ausb. 59% d. Theorie. Nach Umkristallisieren (einmal aus Petroläther, zweimal aus Methanol-Chloroform 4:1) Schmp. 152.5–153.5°.

$C_{14}H_{17}O_2Cl$ (252.7) Ber. C 66.53 H 6.78 Gef. C 66.55 H 6.86

Opt.akt. 3-Methyl-6-[4-brom- α -oxy-benzyl]-cyclohexanon: Nach 9 Tagen 27% Ausb. an weißen Nadeln; Schmp. 139–140° nach viermaligem Umkristallisieren aus Petroläther.

$C_{14}H_{17}O_2Br$ (297.2) Ber. C 56.58 H 5.77 Gef. C 56.52 H 5.78

Die in der folgenden Tafel aufgeführten 2,6-Dibenzal-Verbindungen des (+)-3-Methyl-cyclohexanons wurden aus 1.5–2 g der entspr. Monobenzalverbindung und der äquimolekularen Menge des (substituierten) Benzaldehyds bei Zimmertemperatur dargestellt: a) in 50 ccm Methanol gelöst, durch Zugabe von 5 ccm 2.5-proz. Natriummethylatlösung, b) in 70 ccm Methanol unter Zugabe von 3 ccm 10-proz. Natriummethylatlösung, c) in 60 ccm Methanol unter Zugabe von 2.5 ccm 1 *m* Bariummethylat.

Opt.akt. 3-Methyl-6-[3-chlor-benzal]-2-[4-brom-benzal]-cyclohexanon: 2.5 g opt.akt. 3-Methyl-6-[3-chlor- α -oxy-benzyl]-cyclohexanon wurden in 30 ccm Acetanhydrid unter Zusatz von 2 Tropfen konz. Schwefelsäure 3 Wochen stehen gelassen, dann in Wasser gegossen und mit Äther ausgezogen. Nach Trocknung und Vakuumdestillation resultierte ein gelbes Öl (2 g), das bei 205–210°/13.5 Torr überging und vermutlich aus opt.akt. 3-Methyl-6-[3-chlor-benzal]-cyclohexanon bestand. Das Öl wurde mit 1.5 g 4-Brom-benzaldehyd nach b) behandelt. Ausbeute nach 4 Tagen 48% d. Th.; aus Methanol und Petroläther umkristallisiert, Schmp. 110.5–111.5°.

$C_{21}H_{18}OClBr$ (401.7) Ber. C 62.78 H 4.51 Gef. C 62.82 H 4.55

Opt.akt. 3-Methyl-2-[3-nitro-benzal]-6-[4-methyl-benzal]-cyclohexanon: Aus einer Lösung von 0.85 g 3-Methyl-6-[4-methyl-benzal]-cyclohexanon und 0.9 g 3-Nitro-benzaldehyd in 300 ccm absol. Methanol mit 0.6 Mol Natriummethylat 7 Stdn. bei 40°, 2 Tage bei Zimmertemperatur, Neutralisieren und Einengen auf 50 ccm; Ausb. ca. 50%. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Petroläther-Chloroform Schmp. 145–146°.

$C_{22}H_{21}O_3N$ (347.4) Ber. C 76.05 H 6.09 Gef. C 75.97 H 6.11

Opt.akt. 3-Methyl-2,6-bis-[4-methyl-benzal]-cyclohexanon: 1.8 g (+)-3-Methyl-cyclohexanon und 3.6 g *p*-Toluylaldehyd in 90 ccm Methanol mit 5 ccm 2 *n* Natriummethylat ergaben nach 14 Tagen bei Zimmertemperatur eine Ausbeute von 30%. Aus Petroläther-Chloroform und Methanol-Chloroform (4:1) umkristallisiert, Schmp. 128–129°.

$C_{23}H_{24}O$ (316.4) Ber. C 87.30 H 7.65 Gef. C 86.95 H 7.55

Darstellung von 3-Methyl-6-benzal-2-anisal-cyclohexanon vergl. l. c.³⁾.