

R. J. WICKER

cis- und trans- 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5)

Bemerkungen

zur Arbeit von I. Alkonyi: „Zur Stereochemie der Dihydroisophorole“¹⁾

Aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Howards of Ilford, Ltd, Ilford, Essex (England)

(Eingegangen am 28. Dezember 1959)

Die reinen *cis*- und *trans*-Isomeren des Dihydroisophorols wurden von E. G. PEPIAT und R. J. WICKER schon im Jahre 1955 dargestellt und beschrieben²⁾. Dort wurden alle früheren Arbeiten über die Darstellung der beiden Isomeren diskutiert und es wurde festgestellt, daß noch niemand reines *cis*-Dihydroisophorol gewonnen habe. Die l.c.²⁾ erhaltene und beschriebene *cis*-Verbindung schmolz bei 37.3°. In dieser Arbeit wurden auch die Bedingungen zur Darstellung der *cis*- und *trans*-Verbindung durch katalytische Hydrierung eingehend dargelegt; die allgemeinen theoretischen Grundlagen der katalytischen Hydrierung cyclischer Ketone zu cyclischen Alkoholen, u. a. auch des Dihydroisophorons und Isophorons waren Gegenstand der II. Mitteilung derselben Reihe³⁾.

In der I. Mitteilung²⁾ wurde an Hand der Infrarotspektren bewiesen, daß es sich bei dem Alkohol vom Schmp. 57.3° um das *trans*- und bei demjenigen vom Schmp. 37.3° um das *cis*-Dihydroisophorol handelt. Die Reinheit der Isomeren wurde durch Abkühlungs-Zeit-Kurven kontrolliert⁴⁾.

Nun wurden vor kurzem von I. ALKONYI¹⁾ zwei Isomere des Dihydroisophorols von den Schmpp. 34° und 56° beschrieben. Nach den Ergebnissen der I. Mitteilung²⁾ müssen diese Präparate Gemische sein; dasjenige vom Schmp. 56° muß 94% des *trans*-Isomeren enthalten, das Präparat vom Schmp. 34° kann maximal 95%, möglicherweise aber nur 40% des *cis*-Isomeren enthalten. Diese Präparate wurden auf Grund der Infrarotspektren und der Verseifungsgeschwindigkeiten der Ester als *trans*- bzw. *cis*-Formen beschrieben, jedoch ohne Erwähnung der oben zitierten Arbeiten.

Während Isophoron oder Dihydroisophoron in Gegenwart von verschiedenen Katalysatoren unabhängig von den Reaktionsbedingungen nach ALKONYI bei der Hydrierung Dihydroisophorol vom Schmp. 56° ergeben soll, zeigen unsere Arbeiten^{2,3)}, daß der Hydrierungsverlauf bei beiden Ketonen von den Reaktionsbedingungen stark abhängig ist, besonders von der Reaktionstemperatur und der Menge des im Katalysator enthaltenen Alkalis (vgl. die Tabelle). Einzelheiten über Hydrierungsbedingungen und Isomerenverhältnisse finden sich in der III. Mitteilung⁵⁾.

Wie die Tabelle zeigt, erhält man bei 20° Reaktionsprodukte mit 83–91% der *trans*-Form, bei 130° in Gegenwart von Nickel erhält man nur 27% des *trans*-Isomeren. ALKONYI gibt keine Einzelheiten der Darstellung des *trans*-Isomeren an. Durch 10stdg. Erhitzen mit Natrium auf 200° und Abpressen des Reaktionsproduktes auf Ton erhält er ein Präparat vom Schmp. 34°, das er als *cis*-Verbindung anspricht. Eine derartige Behandlung führt zu

¹⁾ Chem. Ber. 92, 1130 [1959].

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1955, 3122.

³⁾ R. J. WICKER, J. chem. Soc. [London] 1956, 2165.

⁴⁾ R. J. WICKER, Ph. D. These, Univ. London 1956.

⁵⁾ R. J. WICKER, J. chem. Soc. [London] 1957, 3299.

einer starken Verminderung des Anteils der niedriger schmelzenden *cis*-Verbindung. Auf Grund unserer Angaben über das Schmelzdiagramm von *cis*- und *trans*-Dihydroisophorol-Gemischen muß eine Mischung 1:1 einen eutektischen Schmelzpunkt von 20° besitzen, ein Produkt vom Schmp. 34° kann 40% oder auch 95% *cis*-Isomeres enthalten, die Zusammensetzung von Alkonyis Endprodukt ist daher unbekannt.

**Abhängigkeit des Verhältnisses der gebildeten Isomeren
von den Hydrierungsbedingungen des Dihydroisophorons**

Katalysator	Lösungsmittel	Temperatur °C	Anteil der <i>cis</i> -Form . in %
Ni	CH ₃ OH	20	12
Ni	—	130	73
Pt	CH ₃ OH	20	9
Pt	CH ₃ ·CO ₂ H	20	17
Pt	CH ₃ OH/C ₆ H ₁₁ ·N(CH ₃) ₂	20	10

ISTVÁN ALKONYI

***cis*- und *trans*-1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5)**

Entgegnung zu den obigen Bemerkungen von R. J. Wicke:

Aus dem Chemischen Institut der Universität Pécs (Ungarn)

(Eingegangen am 12. März 1960)

In einer im Februar 1955 veröffentlichten Arbeit¹⁾ haben wir das höher schmelzende Dihydroisophorol als *trans*-Form bezeichnet und den Schmelzpunkt zu 56.5° angegeben. E. G. PEPIAT und R. J. WICKER haben etwas später²⁾ dieselbe richtige Konfiguration auf Grund einer *einzig*en IR-Messung (Aufnahme der OH-Valenzschwingungsbanden beider Dihydroisophorole) angenommen. Diese und die anderen zitierten Arbeiten der englischen Autoren sind dem Verfasser leider entgangen.

In einer späteren Arbeit³⁾ wurde die Konfiguration der genannten Alkohole durch kinetische Messungen mit den sauren Phthalaten und den Acetaten, durch Bildungsweise und Solvolyse der Tosylester und mit weiterem spektroskopischem Beweismaterial erhärtet.

Die Behauptung auf Seite 1130³⁾, daß das Endprodukt der Hydrierung von Isophorol oder Dihydroisophorol unabhängig von den Hydrierungsbedingungen immer das *trans*-Isomere sei, ist so zu verstehen, daß bei Raumtemperatur das Hauptprodukt der Hydrierung immer die höher schmelzende *trans*-Verbindung ist. Dies steht zu den Daten von R. J.

¹⁾ I. ALKONYI und D. SZABÓ, Magyar Kémiai Folyóirat [Ung. Z. Chem.] **61**, 46 [1955]; C. A. **50**, 7070c [1956].

²⁾ J. chem. Soc. London **1955**, 3122.

³⁾ J. ALKONYI, Chem. Ber. **92**, 1130 [1959].