

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 einzigen 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].

WICKER¹⁾, nach denen die Hydrierung von Dihydroisophoron bei 20° je nach der Wahl von Katalysator und Lösungsmittel zu 9–17% *cis*-Dihydroisophorol führen kann, nicht im Widerspruch, da rohe Hydrierungsprodukte bekanntlich immer Gemische und keine stereochemisch reinen Substanzen sind. Die Tatsache, daß durch Hydrierung bei höherer Temperatur (130°) ein Produkt mit einem Gehalt von 73% *cis*-Verbindung erhalten wird, spricht nicht gegen meine Beweisführung, weil unter diesen Bedingungen sicher eine Isomerisierung eintritt, die zu einem thermodynamischen Gleichgewicht führen muß.

Die chemischen und spektroskopischen Untersuchungen in meiner Arbeit¹⁾ wurden mit vollkommen reinen Substanzen ausgeführt, die aus den rohen Reaktionsprodukten im wesentlichen nach dem von PEPIAT und WICKER²⁾ beschriebenen Verfahren gewonnen wurden.

Aus dem Umstand, daß die Wickersche *trans*-Verbindung bei 57.3° und die von mir gewonnene bei 56°¹⁾ bzw. 56.5°¹⁾ schmilzt, kann man nicht schließen, daß die erste vollkommen rein und die zweite eine Mischung sei. Dieser geringe Unterschied kann wohl auf Versuchsfehler zurückgeführt werden.

¹⁾ J. chem. Soc. London 1956, 2165.

© Verlag Chemie, GmbH, 1960
Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München.
Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage),
Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnnummer 36 35 · Fernschreiber 04 65516 chemieverl whh.
Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Gesetzt aus der Monotype-Times-Schrift; Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.
Printed in Germany. Alle Rechte, auch die der Übersetzung sowie der photomechanischen Wiedergabe sind vorbehalten. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 190,— zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16.—. Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Frankfurt/M., Haus der Chemie, Karlstraße 21, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. — Postscheckkonten: Frankfurt a. M. Nr. 145314, Berlin-West Nr. 7430, Wien 108750, Zürich VIII 47055, Stockholm 741 37. Banken: Dresdner Bank AG., Mannheim, P 2, 10/13, Volksbank eGmbH., Deutsche Bank AG., Weinheim/Bergstr. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahrs. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.