	Berechnet für $C_8H_{12}O_3$	Gefunden
C	61,54	61,25
H	7,69	7,60

Ausser diesen beiden Körpern konnte bei Anwendung von zwei Molekülen Natriumäthylat nur noch eine sehr geringe Menge eines destillirbaren β -Ketonsäureesters mit rother Eisenreaction constatirt werden, die aber zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichte.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.

Untersuchungen in der hydroaromatischen Reihe; von E. Knoevenagel.

(Eingelaufen am 11. Juni 1897.)

Theoretischer Theil.

Der vorliegenden Untersuchung in der hydroaromatischen Reihe sei zur leichteren Uebersicht zunächst ein theoretischer Theil vorausgeschickt, in welchem die neu gewonnenen That- sachen kurz zusammengestellt sind.

Der Abschnitt I dieser Untersuchung beschäftigt sich mit der Frage nach der Constitution der aus 1,5-Diketonen ge- wonnenen Cyclohexenone¹⁾. In ihm werden Gründe dafür zu- sammengetragen, dass den fraglichen Cyclohexenonen die Con- stitutionsformel

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **281**, 25 und **288**, 321.

²⁾ R bedeutet Wasserstoff oder ein Alkoholradical.

zukommt. Die Stellung der Alkyle und auch des Carbonyls ergibt sich direct aus der Synthese; die Ketonnatur der Körper durch ihre typischen Ketonreactionen, und die Lage der Doppelbindung ist aus Oxydationsresultaten gefolgert, welche von anderer Seite³⁾ gewonnen wurden.

Den Ketonreactionen der Cyclohexenone steht ihr optisches Verhalten direct gegenüber, welches in allen Reihen auf die desmotrope Alkoholformel

deutet, die aber bis jetzt durch keine einzige chemische Reaction gestützt werden konnte. In der einen Reihe, in welcher $R = H$ ist, konnten Andeutungen gewonnen werden, welche auf eine neben der Alkoholform bestehende, auch optisch stabile Ketoform hindeuten.

Die Abschnitte II, III, IV und V dieser Untersuchung bilden die directe Fortsetzung einer früher veröffentlichten Arbeit über Synthesen in der Kampher- und Terpenreihe⁴⁾, in welcher mitgetheilt wurde, dass es gelungen sei, diejenigen Cyclohexenone, in denen R der Reihe nach gleich Wasserstoff, Methyl, Isopropyl, Isobutyl oder Hexyl ist, durch Reduction mit Natrium und Aethylalkohol in der Siedehitze in die zugehörigen Cyclohexenole

überzuführen⁵⁾.

Des Weiteren ergänzen sie die in der gleichen Abhandlung gemachten Mittheilungen über Kohlenwasserstoffe, welche aus

³⁾ Literatur siehe im Abschnitt I.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. **281**, 131.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. **289**, 131.

obigen Cyclohexenolen durch Wasserabspaltung mittelst Phosphorsäureanhydrid erhalten wurden, welche mithin als Cyclohexadiene (Dihydrobenzolkohlenwasserstoffe)

aufgefasst werden mussten.

Die Fortsetzung der Untersuchung, welche ich in der Methylreihe (wo R gleich Wasserstoff ist) in Gemeinschaft mit J. Tübben⁶⁾, in der Dimethylreihe (wo R gleich Methyl ist) mit Fr. Mac Garvey⁷⁾ und in der Methylisopropylreihe (wo R gleich Isopropyl ist) mit G. Wiedermann⁸⁾ ausführte, erstreckte sich auf Versuche, die oben angeführten Körper in die verschiedenen Hydrirungsstufen dieser Reihen überzuführen.

An die Doppelbindung der Cyclohexenole wurde zunächst Jodwasserstoffsäure angelagert, und ohne die vermuthlich entstandenen Jodhydrine zu isoliren, wurde das Jod durch Wasserstoff ersetzt, indem mit Zinkstaub in Eisessiglösung reducirt wurde. So entstanden Cyclohexanole

deren Eigenschaften im Vergleiche zu denen der Cyclohexenole nicht wenig überraschten.

Zunächst hatte es den Anschein, als wichen die Eigenschaften dieser Cyclohexanole von denen der früher beschriebenen Cyclohexenole annähernd in dem Grade ab, wie man es nach allen Analogien erwarten sollte.

⁶⁾ Vergl. den Abschnitt II über die Hydrirungsstufen des Toluols.

⁷⁾ Vergl. den Abschnitt III über die Hydrirungsstufen des m-Xylols.

⁸⁾ Vergl. den Abschnitt IV über symmetrisches Menthol.

So wirkten die neugewonnenen Cyclohexanole auf verdünnte, etwa dreiprocentige Kaliumpermanganatlösung durchaus nicht ein, wenn man sie bei Gegenwart von etwas Soda unter Eiskühlung damit schüttelte; dagegen entfärbten die zugehörigen Cyclohexenole unter gleichen Umständen Permanganatlösungen fast augenblicklich.

Ebenso wurden durch die Cyclohexanole wenige Tropfen einer verdünnten Lösung von Brom in Chloroform bei niedriger Temperatur, auch bei Gegenwart geringer Mengen Feuchtigkeit⁹⁾, durchaus nicht entfärbt. Im Gegensatze dazu trat bei den Cyclohexenolen unter gleichen Umständen sofort Entfärbung ein. Quantitative Versuche, welche bezweckten, bei den Hexenolen genau ein Molekül Brom zu addiren, scheiterten freilich stets und zwar — wie ich früher glaubte — lediglich daran, dass neben der Additionsreaction sich stets Substitutionserscheinungen einstellten, welche sich durch starke Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar machten, und welche die Grenze zwischen Additions- und Substitutionsvorgang selbst in der Kälte verwischten.

Im übrigen zeigten die beiden Reihen in ihren Eigenschaften keine sehr grossen Abweichungen, wie z. B. ein Vergleich der Siedepunkte der Cyclohexenole mit denjenigen der Cyclohexanole zeigt.

	Tetrahydro- phenol Cyclohexenol	Hexahydro- phenol Cyclohexanol
Methyl-	175—176°	174—175°
Dimethyl-	187°	187—187,5°
Methylisopropyl-	224°	226—227°

⁹⁾ Bei absolut trockenen Lösungen scheint Brom auch bei solchen Körpern manchmal nicht addirt zu werden, die Doppelbindungen bestimmt enthalten. Bringt man durch Hineinhauchen aber auch nur eine Spur Feuchtigkeit hinzu, so tritt sofort Entfärbung ein.

Grosse Unterschiede zwischen tetra- und hexahydrirten Verbindungen waren aber auch nach Analogien in der Terpenchemie nicht zu erwarten. Nahe bei einander liegen z. B. auch die Siedepunkte des

Dihydrocarveols (Siedep. 224—225°)

und des Tetrahydrocarveols (Siedep. 220°),

zweier Verbindungen, die den hier in Frage stehenden völlig an die Seite zu stellen sind.

So war ich lange Zeit überzeugt, in den früher beschriebenen Cyclohexenolen und den neuerdings studirten Cyclohexanolen zwei verschiedene Hydrirungsstufen vor mir zu haben, bis die Beobachtung noch weiter gehender Uebereinstimmung der Eigenschaften den Gedanken an eine mögliche Identität weckte.

Eine nahe Uebereinstimmung zeigte sich nämlich auch bei den specifischen Gewichten:

	Tetrahydro- phenol	Hexahydrophenol	
		aus Tetrahydro- phenol durch Jod- wasserstoffs., Zink- staub u. Eisessig	aus Hexanon durch Natrium und Alkohol
Methyl-	0,9320 (15°)	0,91905 (16°)	0,9228 (16,5°)
Dimethyl-	0,9056 (15°) 0,9007 (20,5°)	0,9109 (21°)	0,9019 (16°)
Methylisopropyl-	0,9090 (15°)	0,9020 (13,6°)	0,8989 (22°)

Desgleichen auch bei den Brechungsexponenten für Natriumlicht:

	Tetrahydro- phenol	Hexahydrophenol	
		aus Tetrahydro- phenol durch Jod- wasserstoffs., Zink- staub u. Eisessig	aus Hexanon durch Natrium und Alkohol
Methyl-	1,4695 (15°)	1,4579 (16°)	1,4590 (16,5°)
Dimethyl-	1,4539 (20,5°)	1,4540 (21°)	1,4574 (16°)
Methylisopropyl-	1,4684 (15°)	1,4645 (13,6°)	1,4597 (22°)

Noch auffälliger Uebereinstimmung zeigten aber die Schmelzpunkte der Phenylurethane der Alkohole:

	Tetrahydrophenol	Hexahydrophenol
Methyl-	90° Linck	91° Tübben
Dimethyl-	107° Linck	110° Garvey 107° Wedemeyer

während die Schmelzpunkte der Phenylurethane vom

Dihydrocarveol $\left\{ \begin{array}{l} \text{active Modification } 87^{\circ} \\ \text{inactive Modification } 93^{\circ} \end{array} \right.$

und Tetrahydrocarveol 74—75°

bedeutend weiter auseinander liegen¹⁰⁾.

Diese Beobachtungen liessen Zweifel in mir aufkommen, ob in den Cyclohexenolen und Cyclohexanolen wirklich zwei verschieden hydrirte Phenolreihen vorliegen.

Es war ja möglich, dass die Reduction der Cyclohexenone, unter Auflösung der Kohlenstoffdoppelbindung, direct zu Cyclohexanolen führte.

Es schien mir daher wünschenswerth, von neuem Beweise für oder wider die Verschiedenheit der in Frage stehenden Tetrahydro- und Hexahydrophenole herbeizuschaffen, zumal die Additionsversuche mit Brom, wie oben erwähnt, wegen der gleichzeitig verlaufenden Substitutionsvorgänge keine sichere Entscheidung darüber zuliessen.

Diese Beweise habe ich gemeinschaftlich mit K. Wede-

¹⁰⁾ Das Urethan des Tetrahydrophenols (Schmelzp. 79°) hat allerdings annähernd den gleichen Schmelzpunkt wie das des Hexahydrophenols (Schmelzp. 81°), vergl. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **278**, 88.

meyer¹¹⁾ geführt und bin dadurch zu der Ueberzeugung gelangt, dass *die früher als Tetrahydrophenole angesprochenen Alkohole in Wirklichkeit Hexahydroverbindungen sind*, denen nur geringe Mengen niedriger hydrirter Producte beigemengt waren, welche die beobachtete Einwirkung auf Permanganat und Bromlösung in der Kälte veranlassten.

Durch die früher ausgeführte Reduction der Cyclohexenone mittelst Natrium und Alkohol entstehen darnach direct Cyclohexanole. Es liess sich zeigen, dass sogar schon in der Kälte durch Reduction der Cyclohexenone mit Natrium und feuchtem Aether Hexahydroalkohole gebildet werden.

Ehe ich jedoch die Beweisführung bespreche, welche zeigt, dass in den früheren Tetrahydrophenolen Hexahydroverbindungen vorliegen, möchte ich zunächst anführen, wodurch diese Erkenntniss so lange verzögert wurde.

In erster Linie veranlassten fehlerhafte und schwankende Analysen mehrerer meiner Schüler mich zu der irrthümlichen Auffassung der Alkohole als Tetrahydrophenole. Die Differenzen in der procentischen Zusammensetzung wären in den meisten Fällen noch gross genug gewesen, um durch zuverlässige Kohlenwasserstoffbestimmungen Entscheidung darüber zu treffen, ob zwei Wasserstoffatome mehr oder weniger im Molekül vorhanden sind.

Als seiner Zeit die Reduction der Cyclohexenone zuerst durchgeführt wurde, war ich auf eine gleichzeitig mit der Reduction der Ketogruppe vor sich gehende Anlagerung von Wasserstoff an die einzige im Ringe vorhandene Kohlenstoffdoppelbindung so wenig vorbereitet, dass bei schwankenden Analysenwerthen manchmal denjenigen am meisten Glauben geschenkt wurde, welche mit der geforderten Annäherung auf die vermutheten Tetrahydroalkohole stimmten. Bei der nachträglichen Durchsicht der ersten Analysenaufzeichnungen, welche

¹¹⁾ Vergl. Abschnitt V, Berichtigung über früher beschriebene Tetrahydrophenole.

mir in einigen Fällen noch zugänglich waren, stellte sich heraus, dass thatsächlich manchmal Analysen als fehlerhaft verworfen und daher nicht veröffentlicht wurden, welche grössere Annäherung an die Hexahydroverbindungen zeigten.

Die Werthe der Molekularrefraction gaben auch keine Aufklärung über diese Frage und konnten sie auch nicht geben, denn diese Werthe stimmen nach der Umrechnung auf die Auffassung der Alkohole als Cyclohexanole durchweg eben so gut mit den theoretischen Werthen, wie es nach der alten der Fall war:

	Molekularrefractionen			
	früher ermittelt für Tetrahydrophenol		umgerechnet auf Hexahydrophenol	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
Methyl-	33,35	33,48	33,74	34,08
Dimethyl-	37,94	37,88	38,35	38,46
Methyliso-propyl-	47,16	47,02	47,55	47,55

Ferner wurde ich gehindert, die Alkohole als Hexahydroverbindungen zu erkennen, durch alle früheren Analogien in der hydroaromatischen Reihe, nach denen bei Reductionsprocessen, wie es schien, nur äusserst schwer Auflösung der *letzten im Ringe vorhandenen* Kohlenstoffdoppelbindung stattfand. Hatten doch die Untersuchungen von Baeyer und von Bamberger gezeigt, dass die Hydrirung aromatischer Körper gewöhnlich nur bis zu Di- und Tetrahydroverbindungen führte, dass aber die letzte Kohlenstoffdoppelbindung im sechsgliedrigen Kohlenstoffringe nur bei hohen Temperaturen — und in vielen Fällen selbst dann nicht — unter Aufnahme von Wasserstoff aufgelöst wird. Bedenkt man zudem, dass die Hydrirung einkerniger Phenole mit Hülfe der gebräuchlichen Hydrirungsmethoden bisher überhaupt nicht erreicht werden konnte, so wird man begreifen, dass ich auf die Möglichkeit einer Auf-

lösung der Kohlenstoffdoppelbindung bei der Reduction der Cyclohexenone zunächst nicht vorbereitet war.

Nicht zum mindesten hat mich damals die ältere Auffassung einer analogen Reduction in der Terpenreihe, nämlich die des Carvons zu Dihydrocarveol, an dem Aufkommen der Vermuthung gehindert, dass die letzte Doppelbindung im Kohlenstoffringe bei der Reduction der Cyclohexenone durch Natrium und Alkohol aufgelöst werden könnte. Bei der Reduction des Carvons findet zwar zugleich mit der Reduction der Ketogruppe auch eine Addition von zwei Wasserstoffatomen unter Auflösung einer Kohlenstoffdoppelbindung statt, aber nach der älteren Auffassung dieses Vorganges bleibt die *letzte Doppelbindung im Ringe* dabei bestehen:

Wenn der Process beim Carvon thatsächlich nach dieser älteren Auffassung vor sich ginge, so würde dieses Verhalten im directen Gegensatze zu dem Verlaufe der Reduction der synthetisch gewonnenen Cyclohexenone stehen, bei denen nach den jetzigen Erfahrungen die Reduction im Ringe bis zur Sättigung mit Wasserstoff vor sich geht:

Betrachtet man die Reduction des Carvons zu Dihydrocarveol aber im Lichte der neueren, von Wagner zuerst ausgesprochenen¹²⁾ Auffassung, so ist Analogie mit meinen Versuchen vorhanden:

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1653 und 2270.

Meine Versuche sind daher geeignet die Auffassung zu stützen, dass in der Carvonreihe die eine Doppelbindung sich in der Seitenkette befindet.

Auch darin ist Uebereinstimmung zu verzeichnen, dass Carvon und die Cyclohexenone, welche beide die Gruppe

enthalten, keine krystallinischen Bisulfitverbindungen bilden, während Dihydrocarvon und die Cyclohexanone solche sehr leicht zu bilden vermögen.

Wenn nun aber im Carvon in Wirklichkeit eine Doppelbindung in der Seitenkette vorhanden ist, welche bei der Reduction durch Natrium und Alkohol in der Siedehitze nicht aufgelöst wird unter Addition von Wasserstoff, so konnte ein ähnliches Verhalten auch bei allen solchen Cyclohexenonen erwartet werden, welche eine Doppelbindung in der Seitenkette haben.

Bei der Wichtigkeit der Entscheidung dieser Frage habe ich mir die Aufgabe gestellt, mit Hülfe der Synthese aus 1,5-Diketonen, Cyclohexenone darzustellen, welche Doppelbindungen in der Seitenkette enthalten, und habe diese dann auf ihr Verhalten bei der Reduction geprüft. Es gelang mir leicht, solche Verbindungen

einerseits aus Citral und Acetessigester gemeinschaftlich mit Mamontoff und später mit Stang und andererseits aus Phoron und Acetessigester gemeinschaftlich mit Schwartz zu gewinnen.

Die Untersuchung dieser Körper auf ihre Reducirbarkeit ist indessen noch nicht abgeschlossen, deshalb werde ich erst später eingehend darüber berichten. So viel lässt sich aber jetzt schon sagen, dass auch bei diesen die Reduction der Doppelbindung in der Seitenkette — ähnlich wie beim Carvon — viel schwerer vor sich zu gehen scheint, als die Auflösung der im Ringe vorhandenen Doppelbindung.

Die neue Auffassung nun, dass die früher am angegebenen Orte beschriebenen Tetrahydrophenole als Hexahydroverbindungen aufzufassen sind, habe ich selbstverständlich zunächst durch erneute Analysen geprüft, welche K. Wedemeyer ausführte¹³⁾. Diese schon überzeugten mich, dass die fraglichen Körper zwei Atome Wasserstoff im Molekül mehr enthalten, als früher angenommen wurde. Ich habe mich damit aber nicht begnügt, sondern nach weiteren Beweisen für diese neue Auffassung gesucht.

Die Grundlage für einen weiteren Beweis wurde durch die schon erwähnten Arbeiten von Tübben, Garvey und Wiedemann gelegt. Es gelang nämlich, die durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und darauf folgende Reduction mit Zinkstaub und Eisessig neu dargestellten Cyclohexanole durch Oxydation mit Beckmann'scher Chromsäuremischung mit guter Ausbeute in die entsprechenden hexahydrirten Ketone

¹³⁾ Vergl. Abschnitt V.

überzuführen, welche leicht und scharf von den tetrahydrierten Ausgangsketonen zu unterscheiden waren. Vor allen Dingen unterscheiden sich die Cyclohexanone durch ihre krystallisierten Bisulfitverbindungen von den Cyclohexenonen, welche keine solche Verbindungen lieferten. Ferner lagen die Siedepunkte der Hexahydro- und Tetrahydroketone um 25—30° auseinander. Auch wichen ihre spezifischen Gewichte und ihre Brechungsexponenten für Natriumlicht erheblich von einander ab.

Cyclohexanon.

	Methyl-	Dimethyl-	Methylisopropyl-
Siedepunkt	200—201°	211°	244°
Spec. Gew.	0,9726 $\left(\frac{18,5^{\circ}}{4}\right)$	0,9418 $\left(\frac{20,5^{\circ}}{4}\right)$	0,9390 $\left(\frac{15^{\circ}}{4}\right)$
Brechungsexponent für Natriumlicht	1,4920	1,4828	1,4890

Cyclohexanon.

	Methyl- ¹⁴⁾	Dimethyl-	Methylisopropyl-
Siedepunkt	169—170°	181—182°	222°
Specifisches Gewicht	0,9151 $\left(\frac{18^{\circ}}{4}\right)$ Wedemeyer	0,8994 $\left(\frac{17^{\circ}}{4}\right)$ Wedemeyer	0,9014 $\left(\frac{18^{\circ}}{4}\right)$ Wedemeyer
	0,9213 $\left(\frac{19,3^{\circ}}{4}\right)$ Tübben	0,9017 $\left(\frac{16^{\circ}}{4}\right)$ Garvey	0,9040 $\left(\frac{18^{\circ}}{4}\right)$ Wiedermann
Brechungsexponent für Natriumlicht	1,4449 Wedemeyer	1,44537 Wedemeyer	1,45329 Wedemeyer
	1,44174 Tübben	1,440 Garvey	1,45359 Wiedermann

¹⁴⁾ Was für Constanten andere Forscher, einerseits Wallach und andererseits Tiemann und Schmidt, für das Methylhexanon ermittelten, siehe im Abschnitt II, Hydrirungsstufen des Toluols.

Wenn daher die früher als Cyclohexenole beschriebenen Körper Cyclohexanole waren, so mussten sie bei der Oxydation mit Beckmann'scher Chromsäuremischung Ketone geben, die mit den aus reinen Cyclohexanolen bereiteten Cyclohexanonem identisch sein mussten. Diese Oxydationsversuche der vermeintlichen Cyclohexenole führte ich in allen drei Reihen gemeinschaftlich mit K. Wedemeyer (vergl. Abschnitt V) aus. Dabei wurden zugleich die von Tübben, Garvey und Wiedermann gewonnenen Resultate nochmals einer Nachprüfung unterzogen, und zudem wurde dadurch stets ein directer Vergleich der aus Hexenolen und Hexanolen dargestellten Derivate ermöglicht.

Dabei ergab sich, dass die *früher als Hexenole*¹⁵⁾ *beschriebenen Körper* bei der Oxydation mit Beckmann'scher Chromsäuremischung *Hexanone* liefern, und dass diese Hexanone vollkommen identisch sind mit den aus Hexanolen von Tübben, Garvey und Wiedermann gewonnenen Hexanonem.

Die früheren Cyclohexenole erweisen sich also auch hierdurch als Cyclohexanole.

Ihre früher beobachtete Einwirkung auf Brom und verdünnte Permanganatlösung rührt nur von *geringen Beimengungen* niedriger hydrirter Producte her, wie einige mit Permanganat ausgeführte, im Abschnitt V näher beschriebene Oxydationsproben unter Eiskühlung ergaben, bei denen die Menge des verbrauchten Permanganats annähernd ermittelt wurde.

Trotzdem nun die früher beschriebenen Tetrahydrophenole als Hexahydroverbindungen erkannt wurden, und trotzdem sie bei der Oxydation mit Beckmann'scher Chromsäuremischung genau dieselben Hexahydroketone geben wie die von Tübben, Garvey und Wiedermann dargestellten Hexahydrophenole, so vermag ich doch diese beiden Hexahydrophenolreihen nicht für identisch zu halten, sondern vielmehr für wahrscheinlich stereomer. Die Stereoisomerie, welche in allen drei Reihen

¹⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. **289**, 131.

bedingt sein kann durch die Asymmetrie der gesternten Kohlenstoffatome,

kommt auf Erscheinungen der Cis- und Trans-Isomerie heraus.

In der Reihe I sind sechs isomere und zwar vier active (paarweise gleich stark, aber entgegengesetzt drehend) und zwei inactive racemische Modificationen möglich.

In der Reihe II sind fünf isomere, und zwar zwei optisch-active (welche gleich stark, aber entgegengesetzt drehen) und drei optisch-inactive möglich. Von den inactiven Modificationen ist eine racemisch und zwei sind innermolekular-inactiv (wenn nämlich die Gruppen CH_3 , CH_3 , OH beziehungsweise CH_3 , CH_3 , H sich auf ein und derselben Raumseite befinden, und daher die Asymmetrie des (*) Kohlenstoffatoms aufgehoben ist).

In der Reihe III sind zwölf isomere und zwar acht optisch-active, von denen je zwei gleich stark, aber entgegengesetzt drehen und demnach noch vier inactive racemische Modificationen möglich.

So lange indessen noch nicht klar erkannt ist, welche von den möglichen isomeren Formen in den verschiedenen Alkoholen thatsächlich vorliegen, bezeichne ich die direct durch Reduction der Cyclohexenone mit Natrium und Alkohol gewonnenen Cyclohexanole als *Transcyclohexanole* und die aus den Transcyclohexanolen durch Behandlung mit Eisessig, Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub gewonnenen Alkohole als *Ciscyclohexanole*, füge aber ausdrücklich hinzu, dass ich diese Isomeren nur für vor-

¹⁶⁾ Der eingeklammerte Stern bedeutet, dass das bezügliche Kohlenstoffatom nur bedingungsweise asymmetrisch ist, nämlich nur dann, wenn die beiden Methyle sich in cis-trans-Stellung befinden.

wiegend aus der einen oder anderen Modification bestehend ansehe und die eine keinesfalls mit Sicherheit als frei von der anderen Modification hinstellen kann.

Die Gründe, die ich für die Auffassung der beiden Alkoholreihen als Isomere geltend machen kann, wurden ganz insbesondere gestützt durch entsprechende Beobachtung beim Isophoron (dem Trimethyl-1,3,3-cyclohexanon-5), bei welchem das durch Reduction mit Natrium und Alkohol daraus gewonnene Cyclohexanol krystallinisch ist und deshalb nach anderen Analogien bei derartigen Isomeriefällen die Transform sein dürfte, während die aus dem Transhexanol durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, Eisessig und Zinkstaub erhaltene Modification selbst im Kältegemisch flüssig bleibt und deshalb als Cisverbindung bezeichnet wurde¹⁷⁾. Bei den hier zunächst in Frage kommenden drei Reihen der Cyclohexanole sind die Unterschiede in den Eigenschaften der Isomeren etwas subtilerer Art. Hier zeigen sich keine Unterschiede im Aggregatzustande, sondern nur solche in der Viscosität der Alkohole. Die Transhexanole sind zähflüssige Oele, während die Cishexanole bedeutend dünnflüssiger sind. Keine der beiden Modificationen konnte in der Kälte aber zum Erstarren gebracht werden.

Bei dieser Auffassung der beiden Reihen als Cis- und Transisomere würden sich auch die geringen, aber doch manchmal vorhandenen Abweichungen in den Eigenschaften erklären¹⁸⁾.

Besonders constant scheinen diese Abweichungen bei den Siedepunkten der Acetate zu sein.

	Transhexahydrophenol	Cishexahydrophenol
Methyl-	188—189°	193—194°
Dimethyl-	195—196°	201—202°
Methylisopropyl-	228°	235—236°

¹⁷⁾ Siehe weiter unten im theoretischen Theile und im Abschnitt VI, über Isophoron.

¹⁸⁾ Vergl. auch in den oben gegebenen Tabellen Tetrahydrophenole

Aehnliche Verhältnisse finden wir z. B. beim Borneol und Isoborneol, welche wahrscheinlich einander stereomer sind. Während die Schmelzpunkte einiger fester Derivate dieser Kampher sehr nahe übereinstimmen, zeigen sich in den Siedepunkten einiger Säureester, genau wie in den von mir untersuchten Fällen, wie es scheint, constante, wenn auch geringe Abweichungen.

	Borneol	Isoborneol
Schmelzpunkt des Phenylurethans	138—139°	138—139°
Schmelzpunkt des Methylenäthers	167—168°	167°
Siedepunkt des Formiats	90° bei 10 mm Druck	100° bei 14 mm Druck
Siedepunkt des Acetats	98° bei 10 mm Druck	107° bei 13 mm Druck

Es ist selbstredend, dass durch die Vermuthung derartiger Isomerie-Erscheinungen bei den synthetischen Cyclohexanolen nun auch Versuche nöthig geworden sind, die Transcyclohexanole in die Cishexanole umzuwandeln, unabhängig von dem Reductionsprocess durch Zinkstaub und Eisessig, der seiner Zeit ausgeführt wurde unter der später als falsch erkannten Voraussetzung, dass dadurch die ungesättigte Verbindung in eine gesättigte übergeführt werden würde.

Da ich auf diese Isomerien erst in allerjüngster Zeit geführt, sind bis jetzt in der angedeuteten Richtung noch wenig Versuche angestellt. Einige solche Versuche, die Umwandlung durch Essigsäure bei höherer Temperatur zu bewirken, hatten bisher keinen Erfolg. Wenn solche Umwandlungen glatt gelingen sollten, müssten auch die Trans- und Cishexanole, die

(Transhexahydrophenole) mit Hexahydrophenolen (Cishexahydrophenole).

ich bis jetzt vielleicht nur als Gemenge unter Händen hatte¹⁹⁾, in welchen die eine oder die andere Modification vorwaltend war, noch einmal genauer auf ihre Eigenschaften untersucht werden, bei denen es sich um verhältnissmässig geringe Differenzen zu handeln scheint.

In Gemeinschaft mit Wedemeyer zeigte ich dann auch noch, dass durch Reduction der Cyclohexanone mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze Cyclohexanole zurückgebildet wurden. Hierbei entstanden stets die dickflüssigen Cyclohexanole, welche wahrscheinlich die Trans-Modificationen darstellen, so dass danach über die Cyclohexanone eine Umwandlung der Cis- in die Trans-Cyclohexanole möglich ist.

In den von Tübben, Mac Garvey und Wiedermann bearbeiteten Theilen der nachfolgenden Experimentaluntersuchung wird des weiteren noch berichtet über *Kohlenwasserstoffe*, die aus den (muthmasslichen cis-) Cyclohexanolen durch Wasserabspaltung mittelst Phosphorsäureanhydrid gewonnen wurden:

Dass diese Tetrahydrobenzole wahrscheinlich identisch sind mit den früher als Dihydrobenzole beschriebenen Kohlenwasserstoffen²⁰⁾, welche aus den vermeintlichen Cyclohexenolen mittelst Phosphorsäureanhydrid gewonnen wurden, erhellt ohne Weiteres, nachdem diese Cyclohexenole als (muthmassliche trans-) Cyclo-

¹⁹⁾ Das krystallisirende Transdihydroisophorol dürfte dagegen völlig rein erhalten sein (vergl. im Abschnitt VI).

²⁰⁾ Ann. Chem. Pharm. **289**, 153.

Annalen der Chemie **297**. Bd.

hexanole erkannt wurden. Thatsächlich stimmen die Siedepunkte, die specifischen Gewichte und die Brechungsexponenten für Natriumlicht in beiden Reihen gut mit einander überein, wie die folgenden Tabellen zeigen.

Siedepunkte.

	(Früher beschrieben als) Dihydrobenzol	Tetrahydrobenzol
Methyl-	106—107°	105—106° (Wallach 103—105°)
Dimethyl-	123°	124—125°
Methylisopropyl-	171—172°	169—170°

Specifische Gewichte.

	(Früher beschrieben als) Dihydrobenzol	Tetrahydrobenzol
Methyl-	0,8088 (15°) 0,8014 (18,3°)	0,8048 (20,3°) [Wallach 0,806 (20°)]
Dimethyl-	0,7988 (15°) 0,7948 (20,5°)	0,8005 (18°)
Methylisopropyl-	0,8170 (15,5°)	0,8197 (16°)

Brechungsexponenten für Natriumlicht.

	(Früher beschrieben als) Dihydrobenzol	Tetrahydrobenzol
Methyl-	1,4460 (18,3°)	1,4454 (20,3°) [Wallach 1,4445 (20°)]
Dimethyl-	1,4416 (20,5°)	1,4430 (18°)
Methylisopropyl-	1,4564 (15,5°)	1,4561 (16°)

Die früher von mir beschriebenen Dihydrokohlenwasserstoffe fasse ich danach sämmtlich als Tetrahydroverbindungen

auf und hoffe diese Ansicht durch weitere Versuche noch erhärten zu können.

Berechnet man die früher ermittelten und auf Dihydrobenzole ausgewertheten Molekularrefractionen auf Tetrahydrobenzole um, so ergibt sich (analog wie weiter oben bei den Alkoholen) auch hier Uebereinstimmung der umgerechneten Werthe.

	Molekularrefraction			
	früher ermittelt für Dihydrobenzol		umgerechnet auf Tetra- hydrobenzol	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
Methyl-	31,43	31,20	31,83	31,92
Dimethyl-	36,03	35,92	36,43	36,64
Methyl- isopropyl-	45,24	45,29	45,64	45,94

An letzter Stelle sind in den von Tübben, Mac Garvey und Wiedermann bearbeiteten Abschnitten noch Versuche beschrieben, welche über die Jodwasserstoffester der Cyclohexanole

durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig zu den Cyclohexanen

führten, deren Constanten die folgende Tabelle enthält.

Hexahydrobenzol.

	Methyl-	Dimethyl-	Methylisopropyl-
Siedepunkt	103° 101—102° Zelinsky	120° 119,5° Zelinsky	167—168°
Spec. Gew.	0,7662 (18,5°) 0,7646 (18°) Z.	0,7736 (18°) 0,7688 (19°) Z.	0,8033 (14°)
Brechungs- exponent	1,4171 (18,5°) 1,4205 (18°) Z.	1,4270 (18°)	1,44204 (14°)
Molekular- refraction	Be- rechnet	32,22	36,82
	Ge- funden	32,09	37,06
			46,03
			46,02

Vergleicht man diese Zahlenwerthe der Cyclohexane mit denen der Cyclohexene, so zeigt sich, dass die Cyclohexane in allen drei Reihen einen niedrigeren Siedepunkt, ein niedrigeres specifisches Gewicht und einen kleineren Brechungsexponenten als die Cyclohexene besitzen.

Von den bis jetzt besprochenen drei Reihen hydrirter Benzolderivate beanspruchen im Hinblick auf die Chemie der Kampher und Terpene diejenigen das grösste Interesse, welche zugleich eine Methyl- und eine Isopropylgruppe im Molekül enthalten. Sie stehen in naher Beziehung zur Mentholreihe (Terpanole nach Baeyer²¹⁾, zu deren Gliedern bekannter Constitution, dem

²¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 436.

sich jetzt noch ein synthetisches Menthol von der Constitution

gesellt, welches ich der symmetrischen (1,3,5)-Stellung der Substituenten wegen als *symmetrisches Menthol* (*s-Menthol*) bezeichnet habe. Nach Analogie der von Baeyer vorgeschlagenen Bezeichnungsweise könnte es als ein

m-Terpanol

aufgefasst werden. Man müsste dann allerdings die von Baeyer schlechthin Terpanole genannten Verbindungen mit Parastellung der beiden Alkylsubstituenten p-Terpanole nennen und hätte dann zwischen o-, m- und p-Terpanolen zu unterscheiden.

Bezüglich der Numerirung der Kohlenstoffatome in der so erweiterten Gruppe der Terpane vergleiche Baeyer's Vorschläge am angegebenen Orte und meine Arbeit in diesen Annalen **289**, 132 (Anmerkung). Sie würde sich danach wie folgt gestalten:

1,2-Terpan
o-Terpan

1,3-Terpan
m-Terpan

1,4-Terpan
p-Terpan.

Das hier in Frage stehende s-Menthol ist danach das m-Terpanol-5.

Der letzte (VI.) Theil dieser Untersuchung wurde in Gemeinschaft mit C. Fischer ausgeführt. Er beschäftigt sich mit der Condensation von Mesityloxyd mit Acetessigester, welche sich unter dem Einflusse von Natriumalkoholat zusammenlagern:

Ohne indessen das entstehende 1,5-Diketon zu isoliren, wurde daraus durch Ringschliessung unter Wasseraustritt, Verseifung und Kohlensäureabspaltung sogleich das Trimethyl-1,3,3-Cyclohexanon-5 bereitet:

Dieser Körper zeigt die empirische Zusammensetzung der Phorone und hat sich in der That identisch erwiesen mit einem schon längst bekannten Phoron, welches durch alkalische Condensation aus Aceton gebildet wird und dem neuerdings von Kerp²²⁾ der Name *Isophoron* beigelegt wurde.

Die Constitution des Isophorons ist durch die hier bewerkstelligte Synthese und das im Abschnitt I über Cyclohexenone im Allgemeinen Gesagte als festgestellt zu betrachten und seine Entstehung aus drei Molekülen Aceton demnach in folgender Weise zu deuten:

²²⁾ Ann. Chem. Pharm. **290**, 123.

Interessant ist, dass gleichzeitig mit dieser Aufklärung über die Constitution des Isophorons auch durch Bredt und Rübel²³⁾ die gleiche Constitution aus Oxydationsproducten des Isophorons gefolgert wurde, so dass Synthese und Analyse der Verbindung sich auf das Schönste ergänzen.

Die in den neuesten Arbeiten über das Isophoron angegebenen Constanten stelle ich mit den von mir ermittelten auf Seite 136 zusammen, ohne dabei die ältere Literatur noch einmal anzuführen, welche an den citirten Stellen von Kerp und Rübel zusammengetragen ist.

Aus dem Isophoron wurde durch Reduction mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze ein festes, bei 34,5° schmelzendes Dihydroisophorol erhalten, welches wahrscheinlich die Trans-Form darstellt. Diese Verbindung wurde auch von Kerp erhalten, der den Schmelzpunkt zu 37° angiebt. Das Trans-dihydroisophorol liess sich in eine flüssige, selbst in Kältemischung nicht mehr festwerdende Cis-Form verwandeln.

Beide Dihydroisophorole

gaben bei der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid identische Trimethyl-1,3,3-cyclohexene, welchen nach ihrer Synthese eine der beiden Formeln:

²³⁾ R. Rübel, Dissertation, Bonn 1896.

zukommt. Der auf diese Weise synthetisch gewonnene Kohlenwasserstoff ist sehr wahrscheinlich identisch mit dem i-Gera

		Kerp Isophoron aus Aceton mit Natriumäthylat	Bredt u. Rübel Isophoron aus Aceton m. Aetz- kalk u. Aceton mit Natrium- äthylat	C. Fischer u. Knoevenage Isophoron aus Mesityloxyd u. Acetessigester
isopnoron	Siedep.	100—102° bei 15 mm Druck	89° bei 10 mm Druck 100° bei 17 mm Druck	98° bei 15 mm Druck 213—214° bei 760 mm Druck ohne Zersetzung
	Spec. Gew	0,9255 ($\frac{20,5^\circ}{4}$)		0,9228 ($\frac{18^\circ}{4}$)
	Brechungs- exponent f. Na-licht			1,4766
Semi- carbazon	Schmelzp.			186°
Oxim	Schmelzp.	79—80° (für ein anormales Oxim)	75° (ausserdem ein höher schmelzendes Oxim 99—100°)	74—75° (Benzoyloxim 99°)
	Siedep.	(für ein anor- males Oxim) 125—145° bei 15 mm Druck	95—135° bei 17 mm Druck	134° bei 16 mm Druck 153° bei 40 mm Druck
Hydrazon	Schmelzp.		68°	68—69°

niolen²⁴⁾ von Tiemann und Semmler wie ein Vergleich der im Abschnitt VI zusammengestellten Constanten ergibt.

Ebenso konnten aus beiden Dihydroisophorolen durch Oxydation mit Beckmann'scher Chromsäuremischung ein und daselbe Dihydroisophoron

erhalten werden.

Endlich wurde aus dem flüssigen Cisdihydroisophorol durch Ueberführung in sein Jodid und Reduction des Jodids mit Zinkstaub und Eisessig das Trimethyl-1,3,3-cyclohexan erhalten:

Die hauptsächlichsten Constanten aller dieser Körper stelle ich im Folgenden zusammen.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specificsches Gewicht	Brechungs-exponent f. Na - licht
Transdihydroisophorol	34,5°	196° bei 760 mm Druck 95° bei 15 mm Druck	0,8778 $\left(\frac{40^\circ}{4}\right)$	
Cisdihydroisophorol	flüssig	202—204° bei 760 mm Druck 92° bei 12 mm Druck	0,8906 $\left(\frac{40^\circ}{4}\right)$ 0,9006 $\left(\frac{16^\circ}{4}\right)$	1,4550
Dihydroisophoron	flüssig	188,5—189,5° bei 760 mm Druck	0,8923 $\left(\frac{15^\circ}{4}\right)$	1,4455
Trimethyl-1,3,3-cyclohexen	flüssig	139—141° bei 760 mm Druck	0,7981 $\left(\frac{29^\circ}{4}\right)$	1,4453
Trimethyl-1,3,3-cyclohexan	flüssig	137—138° bei 760 mm Druck	0,7848 $\left(\frac{15^\circ}{4}\right)$	1,4324

²⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2727.