

Diese Schwankungen in den Schmelzpunkten, welche (auch nach Beobachtungen von anderer Seite) bei Semicarbazonen sich häufiger zeigen, haben ihren Grund grösstentheils vielleicht darin, dass die Semicarbazone wechselnde Gemenge Stereoisomerer sind. Dass eine Charakterisirung der Ketone durch solche Derivate mit Schmelzpunkten, die selbst bei sorgfältig krystallisirten Körpern noch derartige Schwankungen zeigen, nicht ganz zuverlässig ist, liegt auf der Hand.

VI. Abschnitt.

Synthese und Constitution des Isophorons.

(Gemeinschaftlich mit C. Fischer.)

Trimethyl-1,3,3-cyclohexanon-5
(*Isophoron*).

Aus Mesityloxyd und Acetessigester lässt sich nach Reactionen, welche im theoretischen Theile schon erörtert und in Formeln wiedergegeben wurden, in folgender Weise Isophoron gewinnen:

100 g (ein Molekül) Mesityloxyd (Siedep. 129—131°) und 133 g (ein Molekül) Acetessigester werden gemischt und mit einer Lösung von 23,5 g blankem Natrium in 282 g absolutem Alkohol versetzt. Die Mischung wird alsdann am besten bei einer Temperatur von ungefähr + 5° (eine höhere Temperatur scheint ebenso wie Kühlung mit Kältemischung die Ausbeute an Isophoron zu verschlechtern) etwa acht Tage in gut verschlossenem Gefässe stehen gelassen und nach dieser Zeit zur Vollendung der Reaction noch vier Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Verseifung des intermediär gebildeten Isophoroncarbonesters wird das Condensationsproduct direct mit 700 g 20 procentiger Schwefelsäure versetzt und darauf sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das gebildete Isophoron treibt man zugleich mit dem Alkohol durch Wasserdampf über,

salzt das übertriebene Flüssigkeitsgemisch durch Sättigen mit Potasche aus und scheidet die untere wässrige Potaschelösung von der oberen alkoholischen Lösung des Isophorons im Scheidetrichter. Aus der alkoholischen Lösung wird unter Anwendung eines circa 50 cm langen Glasperlenaufsatzes der Alkohol abdestillirt, die zurückbleibende Flüssigkeit mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und im Vacuum destillirt.

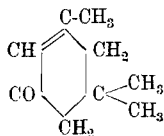
Bei 17 mm Druck geht fast die ganze Flüssigkeit bei 98° über und kann durch wiederholte Fractionirung sehr leicht im völlig reinen Zustande von dem angegebenen Siedepunkte erhalten werden.

Der Körper erwies sich vollkommen identisch mit dem aus Aceton durch alkalische Condensation entstehenden Phoron C₉H₁₄O, dessen Zusammensetzung Fittig⁷⁴⁾ zuerst richtig erkannte, und dem Kerp⁷⁵⁾ neuerdings den Namen Isophoron beigelegt hat.

Kerp gewann aus 1 kg Aceton durch Condensation mit trockenem Natriumäthylat im Ganzen 70—80 g eines Isophorons, welches bei 15 mm Druck von 95—110° überging, aus welchem reines Isophoron nur durch das Oxim hindurch gewonnen werden konnte.

Auf dem hier angegebenen Wege wird das Isophoron in nahezu quantitativer Ausbeute, schon bei der ersten Destillation fast völlig constant siedend erhalten.

Durch die beschriebene Synthese des Isophorons, welche ganz analog den früher schon veröffentlichten Synthesen von Cyclohexenonen aus 1,5-Diketonen⁷⁶⁾ verläuft, ist seine Constitution mit Sicherheit festgestellt. Das Isophoron ist ein Trimethyl-1,3,3-cyclohexenon-5 von der Formel:

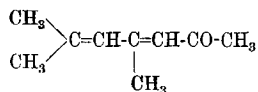


⁷⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. **110**, 23.

⁷⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. **290**, 123.

⁷⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. **281**, 25.

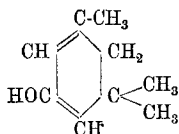
Die von Kerp — freilich mit aller Reserve — geäußerte Vermuthung, dass dem Isophoron möglicherweise die Constitution:



zukäme, wird dadurch hinfällig.

In Uebereinstimmung mit meiner Constitutionsauffassung des Isophorons stehen die Ermittlungen von J. Bredt und R. Rübel⁷⁷⁾, welche (wie mir nachträglich durch freundliche Zustellung der bezüglichen Dissertation von R. Rübel bekannt wurde) die Constitution des Isophorons durch Abbau aus seinen Oxydationsproducten ableiteten und daraus mit grossem Geschick auf die, durch meine Synthese direct sich ergebende Constitutionsformel des Isophorons zurückschlossen.

Obwohl die optischen Eigenschaften des Isophorons auf die entsprechende Enolformel:



deuten, wie bei allen anderen aus 1,5-Diketonen gewonnenen Cyclohexenonen (vergl. Abschnitt I), so bevorzuge ich doch auch für diesen Körper die Ketonformel, da auch das Isophoron bisher nur Ketonreactionen, niemals aber Alkoholreactionen zeigte.

Das aus Mesityloxyd und Acetessigester synthetisch erhaltene Isophoron siedet im reinen Zustande bei 751 mm Druck von 212—213° ohne Zersetzung (Naphthalin siedete unter genau den gleichen Bedingungen bei 217°). Corr. Siedepunkt 213—214° bei 760 mm Druck.

Das specifische Gewicht wurde bei 18° ermittelt zu $d_{40}^{18} = 0,9228$. Der Brechungsexponent für Natriumlicht bei der gleichen Temperatur beträgt $n_D = 1,4766$.

⁷⁷⁾ R. Rübel, Dissertation, Bonn 1896.

Molekularrefraction.

Berechnet nach Conrady's Zahlen für die		Gefunden
Ketonformel	Alkoholformel	
41,22	42,16	42,22

Die Analyse des Körpers ergab:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{14}O$	
C	78,26	77,79
H	10,15	10,38

Das Isophoron hat einen angenehmen, pfefferminzartigen Geruch und einen scharfen, kühlenden Geschmack. Es ist fast unlöslich in Wasser und leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Verdünnte Permanganatlösung entfärbt es in der Kälte sofort. Ebenso wird verdünnte Bromlösung in der Kälte entfärbt.

Versuche, ein Dibromid des Ketons darzustellen, führten zu keinem Resultate. Es fand, wie früher bei anderen Versuchen Dibromide der Cyclohexenone zu gewinnen, schon bei niederer Temperatur Bromwasserstoffentwicklung statt. Ein Uebergang in ein Phenol⁷⁸⁾ konnte hier, wo sich zwei Methylgruppen an demselben Kohlenstoffatom befinden, nur unter Abspaltung der einen Methylgruppe stattfinden. Bei einem hierauf gerichteten Versuche gelang es aber nicht, die Bildung eines Phenols auch nur in Spuren nachzuweisen. Mit Bisulfitlösung verbindet sich das Keton nicht.

Schon durch die oben angegebenen Constanten erweist sich das Trimethyl-1,3,3-cyclohexenon-5 als vollkommen identisch mit dem aus Aceton durch alkalische Condensationsmittel erhaltenen Isophoron. Aber noch mit grösserer Sicherheit werden die beiden Verbindungen durch die Eigenschaften ihrer Derivate identificirt.

Im theoretischen Theile sind die entsprechenden Constanten der Derivate des Isophorons aus Aceton, des besseren Vergleichs wegen, mit denen des Trimethylcyclohexenons aus Mesityloxyd und Acetessigester zusammengestellt.

⁷⁸⁾ Vergl. Ann. Chem. Pharm. **281**, 98.

Semicarbazon des Isophorons.

Es bildet sich schon beim Schütteln einer concentrirten wässrigen Lösung von schwefelsaurem Semicarbazid mit Isophoron im Verlaufe von 24 Stunden.

Durch Umkrystallisiren aus etwa 50 procentigem Alkohol wurde das Semicarbazon rein, in feinen, schneeweissen Nadelchen erhalten, welche leicht löslich in Alkohol, aber unlöslich in Wasser sind und bei 186° schmelzen.

Phenylhydrazon des Isophorons.

Dieses wurde aus dem Trimethylcyclohexanon genau nach der von Rübel (*loc. cit.*) angegebenen Vorschrift dargestellt, dessen Angaben über die Eigenschaften des Körpers ich durchaus bestätigen kann. Rübel giebt den Schmelzpunkt der Verbindung zu 68° an. Ich ermittelte in Uebereinstimmung damit 68—69°.

Oxim des Isophorons.

12 g Isophoron wurden in der gleichen Menge Alkohol gelöst, und eine concentrirte wässrige Lösung von 10 g salzsaurem Hydroxylamin hinzugegeben. Die Mischung wurde mit Eis und Kochsalz stark gekühlt und eine concentrirte wässrige Lösung von Kaliumhydroxyd langsam eingetragen, so dass die Temperatur nicht über 0° kam. Nach Zusatz des Kaliumhydroxyds wurde noch so viel Alkohol hinzugegeben, bis eine klare Lösung entstanden war, und diese Lösung nun acht Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Alsdann wurde das Gemisch in eine concentrirte Kochsalzlösung gegossen, mit Essigsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und in den Vacuumexsiccator gebracht. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb das Oxim in schönen, weissen Krystallen, welche im rohen Zustande bei 58° schmolzen.

Nach dem Umkrystallisiren aus 50 procentigem Alkohol zeigte das Oxim den Schmelzp. 74—75° (nach Rübel 75°; nach Kerp 79—80° für ein anormales Oxim).

Bei einem Druck von 16 mm siedet es unzersetzt bei 134°; unter 40 mm Druck bei 153° (nach Rübel 95—135° bei 17 mm Druck; nach Kerp 125—145° bei 15 mm Druck für ein anormales Oxim). Das von Rübel beobachtete höher schmelzende Oxim (99—100°) habe ich nicht erhalten.

Die Analyse I wurde ausgeführt von dem umkrystallisirten, bei 74—75° schmelzenden Producte, Analyse II von dem im Vacuum destillirten Producte.

	Berechnet für C ₉ H ₁₅ NO	Gefunden	
		I.	II.
N	10,22	10,43	10,51

Die Ausbeute war bei der oben angegebenen Arbeitsweise bei niederer Temperatur nahezu quantitativ. Aus 12 g Keton wurden 11,9 g Rohoxim vom Schmelzp. 58° erhalten.

Nimmt man die Oximierung bei höherer Temperatur auf dem Wasserbade vor, so wird die Ausbeute stets schlechter. Wir erhielten in diesem Falle — in Uebereinstimmung mit Rübel's Angaben — eine mit wechselnden Mengen öligler Bestandtheile durchtränkte Krystallmasse. Vielleicht ist die in der Wärme schwerer vor sich gehende Oximierung auf ähnliche Erscheinungen der Tautomerie zurückzuführen, wie sie in jüngster Zeit mit so viel Erfolg insbesondere von Claisen und W. Wislicenus studirt wurden⁷⁹⁾. Eingehendere Versuche müssten freilich erst feststellen, ob hier das optisch sich wie ein Alkohol verhaltende Isophoron durch Temperaturerniedrigung ketisirt und dadurch die Bildung des Oxims erleichtert wird.

Das *Benzoylderivat des Oxims* wurde nach Schotten-Baumann's Verfahren durch Lösen des rohen Oxims in der nöthigen Menge 10 procentiger Natronlauge und durch Schütteln dieser Lösung mit kleinen Portionen Benzoylchlorid unter Eiskühlung dargestellt. Das Benzoylderivat krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadelchen, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 99°.

⁷⁹⁾ Vergl. im Abschnitt I.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{19}NO_2$	
N	5,44	5,57

Trimethyl-1,3,3-chlor-5-cyclohexadien.

Dieser Körper wurde bereitet durch allmähliches Eintragen der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in eine Lösung des Isophorons in der vierfachen Menge trocknen Chloroforms. Nachdem alles Phosphorpentachlorid gelöst war, wurden Salzsäure, Chloroform und Phosphoroxychlorid durch Erwärmen im Vacuum bis auf etwa 50° abgetrieben. Die zurückbleibende, dunkel gefärbte Flüssigkeit wurde mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen, mit Natriumsulfat sorgfältig getrocknet und im Vacuum fractionirt.

Das Chlorid siedet unter 12 mm Druck bei 62°, ist wasserhell, bräunt sich jedoch schon nach kurzer Zeit.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_9H_{13}Cl$	I.	II.
Cl	22,43	22,32	21,98

Trimethyl-1,3,3-amino-5-cyclohexen (Isophorylamin⁸⁰⁾).

6 g im Vacuum destillirtes Oxim wurden in 120 g absolutem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und 12 g blankes Natrium in möglichst kurzer Zeit eingetragen. Wenn alles Natrium gelöst ist, wird die für 12 g Natrium berechnete Menge wässriger Salzsäure unter Kühlung allmählich hinzugefügt. Alsdann wird der Alkohol auf dem Wasserbade unter Anwendung eines 50 ccm langen Glasperlenaufsatzes abdestillirt, Natronlauge bis zum Vorwalten hinzugefügt und nun die freie Base mit Aether ausgezogen. Aus der ätherischen

⁸⁰⁾ Der Name wurde aus Isophoron gebildet, wie Carvylamin aus Carvon. Hier sei gleich bemerkt, dass es noch unentschieden bleibt, ob der fragliche Körper nicht ein *Dihydro*-Isophorylamin, also ein Trimethyl-1,3,3-amino-5-cyclohexan ist (vergl. dazu die folgende Anmerkung).

Lösung wurde der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt, die zurückbleibende Base mit Kaliumhydroxyd getrocknet und im Vacuum destillirt. Sie siedet unter 16 mm Druck bei 77° (nach Kerp Siedep. 81—85° im Vacuum).

Die Base ist eine anfangs wasserhelle, sich bald bräunende Flüssigkeit. Sie ist in verdünnter Salzsäure leicht löslich und giebt in dieser Lösung mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz.

Das Benzoylderivat der Base erhält man durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Amin unter Eiskühlung. Nach dem Waschen mit Natronlauge und Wasser und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 122°.

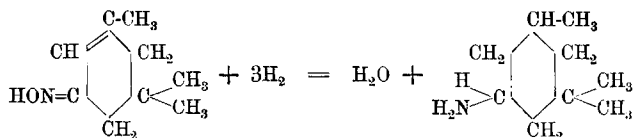
Der Körper ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser unlöslich.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{16}H_{21}NO$	$C_{16}H_{23}NO^{81)}$	
N	5,76	5,71	5,91

Das salzsaure Salz desamins wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die trockne ätherische Lösung bereitet.

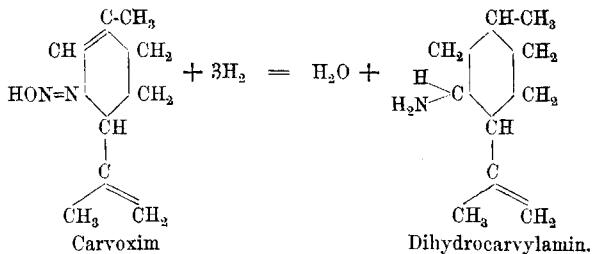
⁸¹⁾ Bis jetzt wurde nur die Stickstoffbestimmung ausgeführt, welche eine Entscheidung über die Frage, ob in ihm eine Base der Zusammensetzung $C_{16}H_{21}ON$ oder $C_{16}H_{23}ON$ vorliegt, nicht zulässt.

Nach den bei der Reduction der Cyclohexenone zu Alkoholen gemachten Erfahrungen bin ich geneigt anzunehmen, dass auch hier die Reduction unter Auflösung der Ringdoppelbindung vor sich geht:



Auf diese Weise würde direct ein hexahydrirtes Amin entstehen, genau wie bei der Reduction des Carvoxims mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze nach Wallach (vergl. Ann. Chem. Pharm. **275**, 120 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3984) Dihydrocarvylamin entsteht:

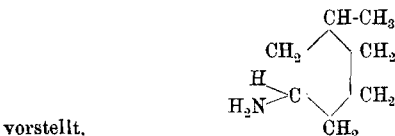
Das Salz fällt in weissen Krystallen aus, welche abgesaugt, mit Aether gewaschen und auf dem Thonteller getrocknet werden. Bei seiner Bereitung ist ein Ueberschuss von Salzsäure zu ver-



Sorgfältige Kohlenwasserstoffbestimmungen müssen noch darüber entscheiden, ob auch in diesem Falle statt des Isophorylamins ein Dihydroisophorylamin vorliegt.

Dieselbe Frage möchte ich auch aufwerfen für das früher von mir beschriebene Tetrahydro-m-toluidin und das Tetrahydro-sxylidin (*Ann. Chem. Pharm.* **281**, 101 und 122 und Jackson, Dissertation, Heidelberg 1896), die erstens nach Leuckart's Methode mittelst Ammoniumformiat und zweitens aus dem Oxim durch Reduction dargestellt waren. Diese würden dann vielleicht auch als Hexahydroverbindungen aufzufassen sein.

Beim „Tetrahydro-m-toluidin“ spricht für eine Hexahydroverbindung schon der Vergleich seiner Eigenschaften mit denjenigen eines cyclischen Heptylamins von Wallach, welches aus Methyl-1-cyclohexanon-5 (dem Abbauproducte des Pulegons) durch Oximierung und Reduction mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung erhalten wurde, und welches ohne Zweifel die Hexahydroverbindung



	Cyclisches Heptylamin	Früher beschrieben als Tetrahydro-m-toluidin
Siedepunkt	151°	152—154°
Schmelzpunkt des Carbamids	178° (177°)	176°

meiden, weil sonst wieder Lösung des anfangs ausgeschiedenen Salzes eintritt.

Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und trockenem Aether. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da schon vor dem Schmelzen bei etwa 200° Zersetzung unter Braunfärbung stattfindet.

Reduction des Isophorons zu Trans-Dihydroisophorol.

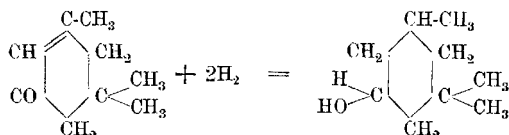
Die Reduction des Trimethylcyclohexenons mit Natrium und Alkohol führte, wie nach dem vorhergehenden Abschnitt V zu erwarten war, nicht zum Trimethylcyclohexenol, sondern direct zum Trimethylcyclohexanol, welchem freilich, nach seinem Verhalten gegen Bromlösung und gegen verdünnte Permanganatlösung zu urtheilen, zunächst noch kleine Mengen niedriger hydrirter Producte beigemischt waren.

Die Reduction wurde in folgender Weise ausgeführt:

20 g Trimethylcyclohexenon wurden in 140 g absolutem Alkohol gelöst, 15 g blankes Natrium⁸²⁾ eingetragen und am Rückflusskühler, nach Vorübergehen der ersten heftigen Reaction, zum lebhaften Sieden erhitzt. Der Kolbeninhalt färbte sich anfangs dunkel und wurde gegen Ende der Reduction wieder heller. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurde das noch warme Reaktionsgemisch mit 80 ccm Wasser versetzt und nach dem Erkalten, unter steter Kühlung, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Alsdann wurde der Alkohol unter Anwendung eines etwa 50 cm langen Glasperlenaufsatzes langsam abdestillirt. Dabei trennte sich die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit in zwei Schichten, welche zunächst getrennt wurden. Die wässrige Schicht wurde mit Aether ausgezogen und der Aetherauszug mit dem abgehobenen Oel vereinigt. Nach dem Trocknen mit entwässertem Glaubersalz wurde der Aether abgetrieben und der Rückstand im Vacuum destillirt.

⁸²⁾ Später wurden auf die angegebene Menge Keton 20 g Natrium und 200 g Alkohol verwandt.

Unter 15 mm Druck destillirt bei 95° eine dickliche Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit oder durch Abkühlen mit Eis fast vollständig zu einer Krystallmasse erstarrt. Das erhaltene Product ist jedoch nicht ganz frei von ungesättigten Antheilen, da es in der Kälte (am besten bei Gegenwart einer Spur Feuchtigkeit) Bromlösung und ebenso verdünnte Permanganatlösung entfärbt. Presst man dagegen die Krystallmasse ab (Schmelzpt. 32°) und krystallisirt wiederholt aus ganz wenig Aether um (dadurch erhöht sich der Schmelzpunkt und bleibt bei 34,5° constant), so wird durch die so gereinigte Substanz weder eine verdünnte Bromlösung, noch eine verdünnte Permanganatlösung entfärbt. Der Körper enthält danach keine Doppelbindung mehr. Die Reduction ist auch hier, wie bei allen Reductionen des Cyclohexenons mittelst Natrium und Aethylalkohol, unter Addition von vier Atomen Wasserstoff und Bildung von *Dihydroisophorol* verlaufen:



Kerp (a. a. O.) giebt an, dass er bei der Reduction des Isophorons mit Natrium und Alkohol nur sehr mangelhafte Ausbeute erhalten habe. Wir erhielten nach der oben angegebenen Vorschrift 70—75 pC. der theoretischen Ausbeute.

Die bei 34,5° schmelzende Krystallmasse zeigte bei 770 mm Druck einen Siedepunkt von 196,5°. Corr. Siedep. 196° bei 760 mm Druck (corrigirt nach p-Toluidin, welches unter den gleichen Umständen bei 198,5° siedete). Siedepunkt im Vacuum bei 15 mm Druck 95°.

Sein spec. Gew. beträgt bei 40° $d_{40}^{40} = 0,8778$.

Der Geruch des Körpers ist dem des Menthol sehr ähnlich.

Der Körper ist identisch mit dem von Kerp aus Isophoron durch Reduction mit Natrium und feuchtem Aether erhaltenen Alkohol.

Es ist äusserst interessant, besonders im Hinblick auf ähnliche Fälle in der Terpenchemie, dass durch Reduction mit Natrium und feuchtem Aether, also bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, schon die im Kern enthaltene Doppelbindung aufgelöst wird⁸³).

Wie hier noch besonders bemerkt sein mag, ist das so erhaltene, bei 34,5° schmelzende Trimethyl-1,3,3-cyclohexanol-5 wahrscheinlich als die trans-Form anzusprechen, deshalb weil von anderer Seite vielfach die Beobachtung gemacht wurde, dass bei cis- und trans-Isomerien die feste Form die trans- und die flüssige die cis-Form war.

Cis-Dihydroisophorol.

Eine flüssige cis-Form erhielt ich bei Versuchen, das oben erwähnte rohe (noch niedriger hydrirte Producte enthaltende) Hexanol durch Addition von Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung und darauf folgende Reduction mit Zinkstaub, genau nach der beim cis-Methyl-1-cyclohexanol im Abschnitt II gegebenen Vorschrift in reines Hexanol überzuführen⁸⁴).

Das erhaltene cis-Dihydroisophorol zeigt nach dem Trocknen über entwässertem Glaubersalz einen constanten Siedepunkt von 92° bei 12 mm Druck. Der Siedepunkt bei 750 mm Druck wurde beobachtet zu 201—203°. Corr. Siedep. 202—204° (corrigirt nach p-Toluidin, welches unter den gleichen Bedingungen bei 197° siedete).

Es unterscheidet sich von dem oben beschriebenen, bei 34,5° schmelzenden trans-Dihydroisophorol aber auffällig dadurch, dass es selbst in der Kältemischung nicht erstarrt und daher wohl als die cis-Form des Dihydroisophorols zu be-

⁸³) Vergl. den theoretischen Theil dieser Abhandlung und im Abschnitt V.

⁸⁴) Als diese Reaction ausgeführt wurde, war ich noch der Meinung, in dem Ausgangskörper eine ungesättigte Verbindung, das Isophorol, vor mir zu haben. In Wirklichkeit lag aber schon der Hauptsache nach ein Dihydroisophorol vor, welches durch die mit ihm vorgenommenen Operationen im wesentlichen nur isomerisirt wurde.

trachten ist. Auch hat es ein etwas höheres spezifisches Gewicht. Es stellt eine wasserhelle Flüssigkeit vor, welche wie die *trans*-Form Mentholgeruch besitzt. Verdünnte Permanganatlösung wird auch vom *cis*-Hexanol in der Kälte nicht entfärbt. Brom addirt es bei niedriger Temperatur weder im trocknen Zustande, noch nach Zutritt einer Spur Feuchtigkeit.

Sein spezifisches Gewicht beträgt $d_{\frac{16^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0,9006$, $d_{\frac{40^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0,8906$.

Der Brechungsexponent für Natriumlicht bei 16° war $n_D = 1,4550$.

Molekularrefraction.

Berechnet nach Conrady's Zahlen	Gefunden
42,95	42,77

Von beiden Modificationen wurden die Acetyl ester dargestellt, welche annähernd die gleichen Siedepunkte zeigten.

Beide Alkohole geben bei der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid denselben Kohlenwasserstoff.

Bei der Oxydation beider Hexanole durch Beckmann'sche Chromsäuremischung erhält man ein und dasselbe Dihydroisophoron, welches bei der Reduction mit Natrium und Alkohol fast ausschliesslich die feste, also *trans*-Form des Hexanols liefert. Dadurch ist ein Weg gegeben, die flüssige *cis*-Verbindung in die feste *trans*-Verbindung umzuwandeln.

Es wurden auch einige vorläufige Versuche gemacht, die feste Form in die flüssige zu verwandeln, dadurch, dass sie mit Eisessig auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Dabei konnte bis jetzt aber keinerlei Umlagerung constatirt werden.

Acetyl derivative der beiden Dihydroisophorole. Diese wurden durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Alkohole bereitet. Beide Ester zeigten annähernd den gleichen Siedepunkt von $209-210^{\circ}$.

Ein *Phenylurethan* konnte trotz vielfacher Versuche bisher durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf die Alkohole nicht erhalten werden.

Dihydroisophoron.

Das Keton wurde sowohl durch Oxydation des cis- als auch des trans-Hexanols gewonnen.

10 g cis- oder trans-Dihydroisophorol wurden mit der theoretischen Menge (92 g) Beckmann'scher Chromsäuremischung⁸⁵⁾ versetzt. Es trat sofort Reaction ein unter Dunkelfärbung und Erwärmung bis zu etwa 50°. Nach dem Aufhören der Selbsterwärmung wurde das Gemisch noch ungefähr eine halbe Stunde unter kräftigem Umschütteln mit eingesenktem Thermometer auf 50—60° im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das gebildete Hexanon mittelst etwas Aether von der Chromlösung getrennt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit entwässertem Glaubersalz und Verdunsten des Aethers fractionirt. Zwischen 185° und 195°, hauptsächlich um 190°, ging fast völlig reines Hexanon über.

Um das Keton rein zu erhalten, wurde es mit dem gleichen Volumen Natriumbisulfitlösung unter kräftigem Umschütteln und längerem Stehenlassen in seine krystallinische Bisulfitverbindung übergeführt, welche scharf abgesaugt und zunächst mit einem Gemenge gleicher Volume Alkohol und Aether und dann mit reinem Aether ausgewaschen wurde.

Die so gereinigte Bisulfitverbindung wurde durch mehrstündiges Erhitzen mit einem Ueberschusse einer concentrirten Potaschelösung auf dem Wasserbade zerlegt. Das abgeschiedene Oel wurde mit Aether ausgezogen, gewaschen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und bei gewöhnlichem Druck destillirt.

Das aus den beiden isomeren Hexanolen in der gleichen Weise gewonnene Hexanon zeigte den gleichen Siedepunkt von 189—190° bei 752 mm Druck; corr. Siedep. 188,5—189,5° bei 760 mm Druck (corrigirt nach Anilin, welches unter den gleichen Bedingungen bei 184,5° siedete).

Das Dihydroisophoron ist eine wasserhelle, pfefferminzartig

⁸⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. **250**, 325.

riechende Flüssigkeit, welche auf Bromlösung und Kaliumpermanganatlösung in der Kälte ohne jede Einwirkung ist.

Sein spezifisches Gewicht beträgt bei 15° $d_{4^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0,8923$.

Der Brechungsexponent für Natriumlicht ist bei der gleichen Temperatur $n_D = 1,4455$.

Molekularrefraction.

Berechnet für das Keton nach Conrady's Zahlen	Gefunden
41,61	41,79

Oxim des Dihydroisophorons.

Das Oxim wurde nach der beim Isophoronoxim gegebenen Vorschrift bereitet. Die Oximbildung geht indessen hier bedeutend rascher vor sich, als beim Isophoron, so dass sie stets nach einem Tage schon beendet ist. Vielleicht hängt die leichtere Bildung des Oxims damit zusammen, dass das Dihydroisophoron auch optisch sich nicht wie ein Alkohol, sondern wie ein Keton verhält.

Das so gewonnene Oxim ist in Alkohol noch etwas leichter löslich als das Oxim des Hexenons. Es wurde deshalb am besten aus etwa 40procentigem Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt im reinen Zustande bei 58° .

Semicarbazon des Dihydroisophorons.

Das Semicarbazon bildet sich beim Schütteln einer concentrirten wässrigen Lösung von schwefelsaurem Semicarbazon mit Dihydroisophoron.

Auch hier bildet sich, ähnlich den Beobachtungen beim Oxim, wahrscheinlich in Folge der ausgesprochenen Ketonnatur, das Semicarbazon schneller wie beim Isophoron. Die erhaltenen warzenförmigen Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisirt und schmolzen dann bei 204° .

Trimethyl-1,3,3-cyclohexen.

10 g festes Trimethylcyclohexanol wurden mit ungefähr der gleichen Gewichtsmenge Phosphorsäureanhydrid versetzt. Es

trat sofort lebhaftere Reaction unter Erwärmung auf etwa 90° ein. Zur Beendigung der Reaction wurde unter öfterem Umschütteln noch ungefähr eine Stunde lang im Oelbade unter Anwendung eines Steigrohres auf 120° erwärmt. Dabei verflüssigte sich das Phosphorsäureanhydrid und der Kohlenwasserstoff bildete über der wässrigen Phosphorsäurelösung eine äusserst leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit. Diese wurde abgehoben, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und zunächst für sich, dann über blankem Natrium bei gewöhnlichem Druck destillirt.

Nach mehrmaligem Fractioniren ging der Kohlenwasserstoff bei 139—141° bei 759 mm Druck über. Corr. Siedep. 139° bis 141° bei 760 mm Druck (corrigirt nach Chlorbenzol, welches unter gleichen Umständen bei 132° siedete).

Behandelt man das flüssige Trimethylcyclohexanol in der gleichen Weise, so gelingt es, durch Phosphorsäureanhydrid den gleichen Kohlenwasserstoff daraus zu erhalten. Die Reaction scheint aber hier etwas schwerer vor sich zu gehen, wie daraus entnommen wurde, dass der Siedepunkt zunächst inconstanter war und erst nach öfterem Destilliren über Natrium sich auf 139—141° einstellte.

Der Kohlenwasserstoff ist eine wasserhelle, leichtbewegliche, ligroinartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche an der Luft äusserst leicht verharzt. Nach längerem Aufbewahren siedete er unter Zersetzung zwischen 150—160°.

2 g des Kohlenwasserstoffs addirten in der Kälte 2,9 g Brom (theoretisch für ein Molekül berechnet 2,6 g). Gegen Ende des Processes war geringe Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar. Ein constant siedendes Bromadditionsproduct konnte mit der kleinen Menge nicht isolirt werden.

Verdünnte Permanganatlösung wurde von dem Kohlenwasserstoffe in der Kälte sofort entfärbt.

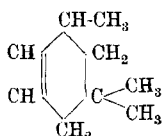
Sein specifisches Gewicht beträgt bei 23° $d_{4^{23}}^{23} = 0,7981$.

Der Brechungsexponent für Natriumlicht wurde bei der gleichen Temperatur ermittelt zu $n_D = 1,4453$.

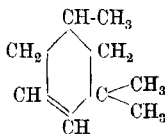
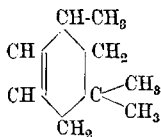
Molekularrefraction.

Berechnet für den Kohlenwasserstoff nach Conrady's Zahlen	Gefunden
41,03	41,35

Das von Tiemann und Semmler dargestellte i-Geraniolen⁸⁶⁾, welchem von den genannten Forschern die Formel



zugeschrieben wird, könnte möglicherweise identisch sein mit dem hier beschriebenen, aus Dihydroisophorol durch Wasserentziehung entstandenen Kohlenwasserstoff, für welchen nach seiner Synthese die beiden Formeln:



in Frage kommen. In der That zeigt sich vollständige Uebereinstimmung der Constanten.

	Siedepunkt	Spec. Gew.	Brechungs- exponent für Natriumlicht
Trimethyl- 1,3,3- cyclohexen	139—141°	0,7981 (23°)	1,4453
i-Geraniolen nach Tiemann u. Semmler	138—140°	0,7978 (22°)	1,4434

Jodid des Dihydroisophorols.

Das Jodid wurde durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf cis-Dihydroisophorol in folgender Weise gewonnen: 5 g des Cyclohexanols wurden im Bombenrohre mit 25 ccm in Eiswasser gesättigter, stark rauchender Jodwasserstoffsäure drei

⁸⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2727.

Stunden in einer Wasserbadkanone erhitzt. Um ein Platzen der Bombe zu verhindern, wurde sie in einem verschraubbaren eisernen Mantel, der mit 10 ccm Aether gefüllt war, erhitzt.

Nach dreistündigem Erhitzen wurde das auf der Jodwasserstoffsäure schwimmende Oel abgehoben und unter Zusatz von Aether mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit entwässertem Glaubersalz und Verdunsten des Aethers wurde das Jodid im Vacuum destillirt. Da der Siedepunkt anscheinend nicht viel anders lag als der des Alkohols, konnte anfangs kein constant siedender Körper erhalten werden. Ich habe daher versucht, den Alkohol, welcher das Jodid möglicherweise noch verunreinigte, dadurch zu entfernen, dass ich mit kleinen Mengen Phosphorsäureanhydrid ungefähr eine halbe Stunde auf 130° erhitzte. Dadurch wurde der Alkohol in den viel niedriger siedenden Kohlenwasserstoff übergeführt und konnte auf diese Weise leicht von dem Jodid getrennt werden. Von dem verflüssigten Phosphorsäureanhydrid wurde die Oelschicht unter Anwendung geringer Mengen Aether geschieden, mit Wasser gewaschen und mit Glaubersalz getrocknet.

Das so behandelte Jodid wurde im Vacuum destillirt und ging bei 12 mm Druck constant bei 97—98° über. Im frisch fractionirten Zustande ist es eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die sich am Lichte bald braun färbt.

Sein specifisches Gewicht beträgt bei 20° $d_{4}^{20} = 1,3804$.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{17}J$	
J	50,39	50,01

Trimethyl-1,3,3-cyclohexan.

Aus dem Jodid des Dihydroisophorols wurde auf dem bekannten Wege durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig Trimethylcyclohexan in folgender Weise gewonnen:

10 g Trimethyljodcyclohexan wurden mit 100 g Eisessig vermischt und unter Kühlung mit Brunnenwasser und häufigem

Umschütteln Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Nach 24 Stunden wurde die Reaction durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade beendet (Beendigung zu erkennen nach Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 278, 98).

Die Eisessiglösung wurde abgesaugt, mit kleinen Mengen Eisessig wiederholt gewaschen und mit concentrirter Natronlauge neutralisirt. Um etwa vorhandene ungesättigte Verbindungen zu zerstören, wurde unter kräftigem Umschütteln so lange tropfenweise mit verdünnter Permanganatlösung versetzt, bis die violette Farbe längere Zeit bestehen blieb. Das auf der Flüssigkeit schwimmende Oel wurde mit Wasserdampf abdestillirt, das Destillat mit Potasche ausgesalzen, der Kohlenwasserstoff abgehoben, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet, darauf zunächst für sich und dann zwei Mal über blankem Natrium destillirt. Bei der zweiten Destillation wurde das Natrium nicht mehr angegriffen.

Der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs liegt bei $137,5^{\circ}$ bis $138,5^{\circ}$ unter 770 mm Druck. Corr. Siedep. $137 - 138^{\circ}$ bei 760 mm (corrigirt nach Chlorbenzol, das unter den gleichen Bedingungen bei $132,5^{\circ}$, anstatt 132° bei 760 mm Druck nach Ramsay und Young, siedete).

Der erhaltene Kohlenwasserstoff ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, welche weder Bromlösung noch Permanganatlösung entfärbt.

Das specifische Gewicht beträgt bei 15° $d_{4}^{15} = 0,7848$. Sein Brechungsvermögen für Natriumlicht wurde bei der gleichen Temperatur gefunden zu $n_D = 1,4324$.

Molekularrefraction.

Berechnet	Gefunden
nach Conrady's Zahlen	
41,43	41,68
