

# KONFORMATION UND PHYSIKALISCHE DATEN VON ALKANEN UND CYCLANEN—III ALKYLCYCLOHEXANE C<sub>7</sub> BIS C<sub>9</sub>

G. MANN, M. MÜHLSTÄDT und J. BRABAND

Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität, Leipzig

(Received in Germany 8 November 1967; accepted for publication 14 November 1967)

**Zusammenfassung**—Es wurden sämtliche Alkylcyclohexane im Bereich C<sub>7</sub> bis C<sub>9</sub> (30 Verbindungen) rein dargestellt. Die vier *cis-trans*-isomeren 1,2,4-Trimethylcyclohexane konnten durch spezifische Synthesen über Diels-Alder-Reaktion erhalten werden. Brechungsindices und Dichten sämtlicher Cyclohexane stehen in linearem Zusammenhang zur Zahl der *gauche*-Anordnungen im Molekül ( $Z_g$ ) und lassen sich unter Benutzung der  $Z_g$ -Gleichung berechnen.—Die gas-chromatographischen Retentionsindices aller dargestellten Cyclohexane wurden gemessen.

**Abstract**—All alkylcyclohexanes in the range C<sub>7</sub> to C<sub>9</sub> (30 compounds) were prepared in great purity. The four *cis-trans*-isomeric 1,2,4-trimethylcyclohexanes could be obtained by specific syntheses via Diels-Alder-reaction. Refractive indices and densities of all cyclohexanes are in linear relationship to the number of *gauche*-arrangements in the molecule ( $Z_g$ ) and can be deduced theoretically using the  $Z_g$ -equation. Gas chromatographic retention indices of the cyclohexanes were measured.

WIE für Alkane gezeigt wurde,<sup>1</sup> besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Molvolumen und der mittleren Zahl der *gauche*-Anordnungen im Molekül ( $Z_g$ ). Die *gauche*-Anordnungen sind annähernd als identische Strukturelemente zu betrachten. Sie bewirken konstante Effekte hinsichtlich Dichte, Brechungsindex und Verbrennungswärme.

Um zu überprüfen, ob die für Alkane gültigen Beziehungen auch auf Cyclane übertragbar sind, wurden die 30 Alkylcyclohexane im Bereich C<sub>7</sub> bis C<sub>9</sub> rein dargestellt.

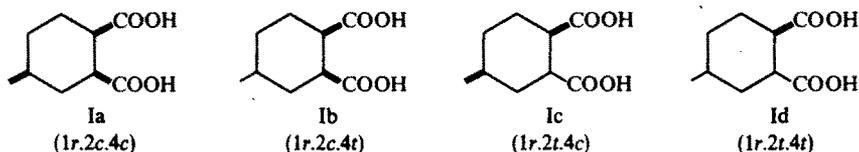
Monoalkylcyclohexane sind durch Grignardierung von Cyclohexanon leicht zugänglich. Die *cis-trans*-isomeren Dimethylcyclohexane sind gut trennbar und ausführlich beschrieben. Die Methyläthylcyclohexane<sup>2-4</sup> wurden in vorliegender Arbeit aus den isomeren Methylcyclohexanonon gewonnen und durch präparative Gas-Chromatographie gereinigt.

Von den Trimethylcyclohexanen haben Bussert und Mitarb. die spezifische Synthese der 1,2,3-substituierten Verbindungen beschrieben.<sup>5</sup> Die beiden 1,3,5-Trimethylcyclohexane sind leicht trennbar.<sup>6,7</sup>

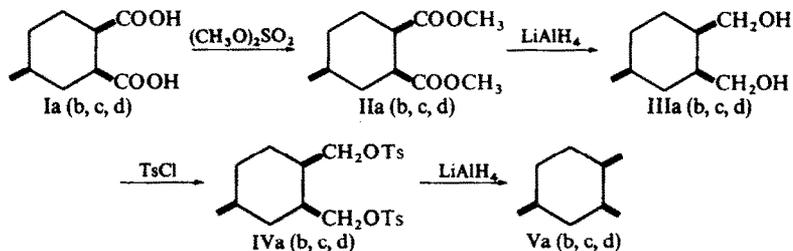
Cyclohexane mit geminalen Alkylgruppen wurden durch 1,4-Addition von Alkylmagnesiumhalogenid an 1-Methylcyclohexen-(1)-on-(3) und anschließende Huang-Minlon-Reduktion dargestellt. 1,1,3-Trimethylcyclohexan ist aus 1,1-Dimethylcyclohexanon-(3) erhältlich. Zur Darstellung von 1,1,2-Trimethylcyclohexan wurde Methylcyclohexanon-(2) mit Natriumamid und Methyljodid zu 1,1-Dimethylcyclohexanon-(2) methyliert,<sup>8</sup> über die 3-Hydroxymethylen-Verbindung gereinigt und anschließend nach dem üblichen Verfahren über die Grignard-Verbindung umgesetzt. (Die Methylierung von 1,2-Dimethyl-1-bromcyclohexan führte nicht zum gewünschten Produkt.) 1,1,4-Trimethylcyclohexan wurde aus 1,1-Dimethylcyclohexen-(2)-on-(4), das aus Methylvinylketon und Isobutyraldehyd darstellbar ist,<sup>9</sup> gewonnen.

Die vier 1,2,4-Trimethylcyclohexane wurden auf folgendem Wege spezifisch

synthetisiert. Ausgangsprodukte waren die Diels-Alder-Addukte aus Isopren und Maleinsäureanhydrid<sup>10,11</sup> bzw. Isopren und Fumarsäuredimethylester.<sup>12</sup> Durch fraktionierte Kristallisation der hydrierten Addukte erhielten Nasarow und Kutschew<sup>13</sup> die vier Isomeren der 4-Methylcyclohexandicarbonsäure-(1,2) (Ia, b, c, d).

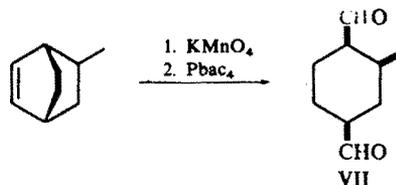


Ausgehend von diesen Säuren gelangt man auf folgendem Wege zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen. Die Dicarbonsäure I wird mit Dimethylsulfat in den Diester II überführt, der bei der Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  den entsprechenden Dialkohol, 4-Methyl-1,2-di-(hydroxymethyl)-cyclohexan (III) liefert. Die Veresterung mit *p*-Toluolsulfochlorid ergibt das Ditosylat IV, das mit  $\text{LiAlH}_4$  in Tetrahydrofuran zum entsprechenden Kohlenwasserstoff V reduziert wird.



Dass der analoge Reaktionsweg bei den 1,2,3-Trimethylcyclohexanen ohne Konfigurationsänderung verläuft, zeigten Bussert und Mitarb.,<sup>5</sup> jedoch konnte ein völliges Ausbleiben von Isomerisierungsprodukten nicht durch gas-chromatographische Analysen belegt werden. In unserem Falle wurde der Beweis sowohl gas-chromatographisch wie durch unabhängige Synthese der 1r.2c.4c-Verbindung erbracht.

Durch Addition von Acrolein an Cyclohexadien erhält man (1RS:2RS)- und (1RS:2SR)-Bicyclo-[2.2.2]-octen-(5)-aldehyd-(2). In Übereinstimmung mit den Vorstellungen über den sterischen Verlauf der Diels-Alder-Reaktion entsteht als Hauptprodukt die (1RS:2RS)-Form (71%), in der der Substituent der Doppelbindung zugewandt ist. Reduktion der Carbonylgruppe nach Huang-Minlon, die sterisch nicht einheitlich verläuft, ergibt als Hauptprodukt (1RS:2RS)-2-Methyl-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5), das sich gas-chromatographisch reinigen lässt. Hydroxylierung und Diolsplaltung führt zu 2c-Methylcyclohexan-1r.4c-dialdehyd, der über das Semicarbazon gereinigt werden kann.



Im Gegensatz zur Darstellung der Kohlenwasserstoffe durch  $\text{LiAlH}_4$ -Behandlung der Tosylate wurde bei der Huang-Minlon-Reduktion teilweise Isomerisierung beobachtet, deren Ursache Enolisierung im stark alkalischen Milieu bei relativ hohen Temperaturen sein dürfte.

Die gas-chromatographische Testung der erhaltenen Produkte ist im Bild 1 schematisch dargestellt. Aus den Messungen geht hervor, dass der Reaktionsweg über die Tosylatspaltung im Falle der 1,2,4-Trimethylcyclohexane mit hoher Spezifität verläuft. Isomerisierungen, die bei den hier gewählten Reaktionsbedingungen in der Grössenordnung von maximal 2% lagen, sind jedoch nicht absolut auszuschliessen. Ursache dafür ist der Umstand, dass bei der reduzierenden Spaltung der Tosylate (insbesondere bei sterisch ungünstigen Verbindungen wie 1*r*.2*c*.4*c*) eine Eliminierungsreaktion mit anschliessender Hydrierung des entstandenen Olefins nicht völlig vermeidbar ist.

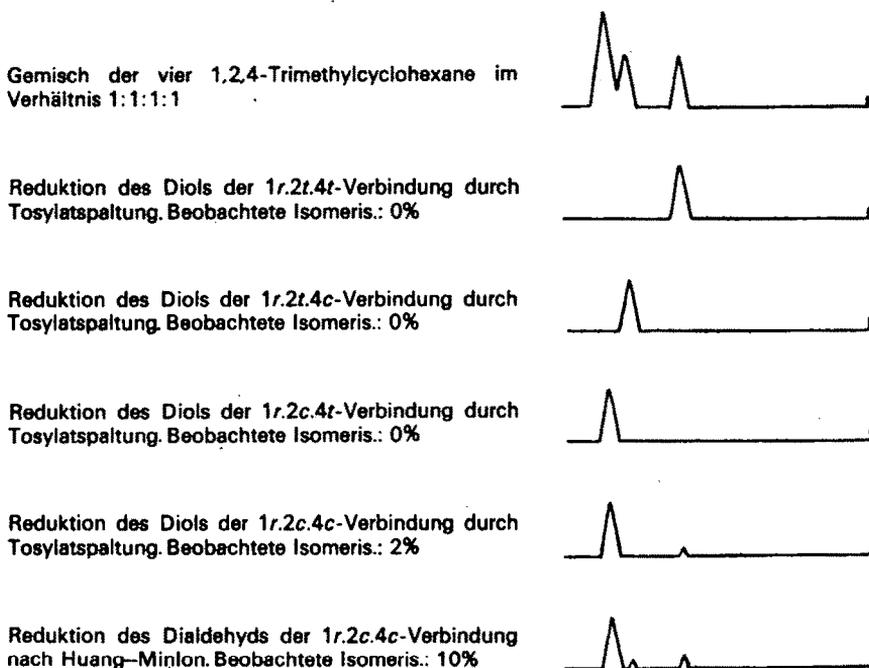


ABB. 1 Gas-chromatographische Testung der nach verschiedenen Verfahren erhaltenen 1,2,4-Trimethylcyclohexane (schematisch).

Die Brechungsindices und Dichten aller Cyclohexan-Kohlenwasserstoffe stehen zu den theoretisch leicht zu bestimmenden  $Z_g$ -Werten dieser Substanzen in einem quantitativ auswertbaren Zusammenhang. Es zeigt sich, dass die bei den Alkanen gefundenen Gleichungen

$$\frac{\Delta n}{\Delta Z_g} = \frac{0.436}{M} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Delta d}{\Delta Z_g} = \frac{0.998}{M}$$

auch für Cyclohexane gültig sind und eine sehr genaue Berechnung der Brechungsindices und Dichten ermöglichen. Einige aus dem Ringschluss resultierende struktu-

relle Besonderheiten müssen dabei durch empirische Inkremente berücksichtigt werden:

1. Die durch den Ringschluss bedingte dichtere Packung von Cyclohexan gegenüber n-Hexan lässt sich durch ein Inkrement  $a_{(6\text{-Ring})}$  erfassen. In diesem Wert sind sowohl die 6 gauche-Anordnungen des Cyclohexansessels, ferner die durch sechsmalige  $g^P/g^M$ -Anordnung bedingten sterischen Effekte wie auch das bei Cyclanen (gegenüber Alkanen) um 2 verminderte Molgewicht zahlenmässig berücksichtigt. (In den graphischen Darstellungen lassen sich somit die  $C_x$ -Cyclane unmittelbar auf der Geraden der  $C_x$ -Alkane wiedergeben).

2. Wie bei den Alkanen bewirken zusätzliche Verzweigungen einen konstanten Effekt auf Brechung und Dichte. Dieser Effekt wird durch das Verzweigungsinkrement  $b$  erfasst. Es besitzt auf Grund der geringeren Flexibilität von Alkylcyclohexanen im Vergleich zu den verzweigten Alkanen einen grösseren Wert als bei letzteren.

3. Axiale Alkylgruppen bedingen zwei gauche-Anordnungen in Bezug auf das Ringgerüst. Infolge der 1,3-diaxialen Wechselwirkung mit den räumlich fixierten H-Atomen ergibt sich ein zusätzlicher Effekt, der durch das Inkrement  $c$  berücksichtigt werden kann. Bei Äthylgruppen wird der analoge Effekt auch bei äquatorialer Stellung erreicht, da eine gleichwertige "quasi-1,3-diaxiale" Anordnung besteht.

4. Wie die 1,1-, 1,2- und 1,3-verzweigten Alkane besitzen auch die analogen di-substituierten Cyclohexane eine mehr oder weniger günstige Raumfüllung bezüglich der zwischenmolekularen Packung, deren Wirkung auf  $n_D^{20}$  und  $d_4^{20}$  durch das Inkrement  $d$  erfasst wird. Dieser Wert entspricht in seiner Grössenordnung den analogen Inkrementen bei den Alkanen.

TABELLE 1. INKREMENTE ZUR BERECHNUNG VON BRECHUNGSINDICES UND DICHTEN VON CYCLOHEXANEN

	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
$a_{(6\text{-Ring})}$	+ 11.1	+ 11.2
$b$	- 1.7	- 1.4
$c$	+ 0.3	+ 0.3
$d_{(1\text{-}1)}$	- 0.2	- 0.2
$d_{(e\text{-}1\text{-}2)}$	+ 0.6	+ 0.5
$d_{(1\text{-}1\text{-}2)}$		
$d_{(e\text{-}1\text{-}3)}$		
$d_{(1\text{-}1\text{-}3)}$	+ 0.3	+ 0.3

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die aus den Daten von Cyclohexan, Methylcyclohexan und Dimethylcyclohexanen leicht zu bestimmenden Inkremente.

Aus dem durch die Inkremente "korrigierten"  $Z_g$ -Wert

$$Z_g^1 = Z_g + a_{(6\text{-Ring})} + n_1 \cdot b + n_2 \cdot c + \sum d_i$$

( $n_1$ : Zahl der Verzweigungen

$n_2$ : Zahl der axialen Alkylgruppen im energieärmsten Konformeren)

lassen sich Dichten und Brechungsindices beliebiger Cyclohexane direkt ermitteln. Für alle dargestellten Alkylcyclohexane sind die berechneten und gemessenen Refraktionsindices und Dichten in Tabelle 2 verzeichnet. Die berechneten Werte stehen mit den experimentellen Daten in ausgezeichneter Übereinstimmung. Bei

TABELLE 2. BERECHNETE UND GEMESSENE REFRAKTIONSINDICES UND DICHTEN DER CYCLOHEXANE C<sub>6</sub> BIS C<sub>9</sub>

Verbindung	Z <sub>g</sub> <sup>(n)</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> (ber.)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> (gem.)	Z <sub>g</sub> <sup>(d)</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> (ber.)	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> (gem.)
c6	11.1	1.4263	1.4262	11.2	0.7784	0.7784
M-c6	9.5	1.4236	1.4233	9.9	0.7703	0.7695
Ä-c6	10.9	1.4331	1.4332	11.3	0.7880	0.7879
11M-c6	9.8	1.4290	1.4290	10.5	0.7808	0.7805
1r2cM-c6	11.6	1.4359	1.4359	12.2	0.7956	0.7960
1r2tM-c6	9.3	1.4271	1.4269	9.9	0.7756	0.7760
1r3cM-c6	8.3	1.4233	1.4231	8.9	0.7668	0.7663
1r3tM-c6	10.3	1.4309	1.4310	10.9	0.7843	0.7849
1r4cM-c6	10.0	1.4297	1.4297	10.7	0.7826	0.7827
1r4tM-c6	7.7	1.4209	1.4210	8.4	0.7625	0.7622
P-c6	11.1	1.4370	1.4372	11.5	0.7928	0.7930
iP-c6	12.3	1.4410	1.4411	12.7	0.8019	0.8021
1M-1Ä-c6	12.3	1.4410	1.4413	13.0	0.8042	0.8052
1rM-2cÄ-c6	12.9	1.4430	1.4426	13.5	0.8080	0.8089
1rM-2tÄ-c6	11.1	1.4370	1.4373	11.7	0.7944	0.7958
1rM-3cÄ-c6	9.7	1.4323	1.4329	10.3	0.7834	0.7839
1rM-3tÄ-c6	11.7	1.4390	1.4385	12.3	0.7988	0.7988
1rM-4cÄ-c6	11.4	1.4380	1.4380	12.1	0.7974	0.7969
1rM-4tÄ-c6	9.1	1.4302	1.4304	9.8	0.7796	0.7794
112M-c6	11.5	1.4384	1.4384	12.3	0.7989	0.7985
113M-c6	9.0	1.4298	1.4297	9.8	0.7796	0.7791
114M-c6	8.2	1.4270	1.4265	9.2	0.7750	0.7740
1r2c3cM-c6	12.1	1.4403	1.4406	12.8	0.8025	0.8030
1r2c3tM-c6	11.9	1.4397	1.4400	12.6	0.8012	0.8019
1r2t3cM-c6	9.8	1.4326	1.4330	10.5	0.7850	0.7859
1r3c5cM-c6	7.8	1.4257	1.4263	8.5	0.7696	0.7700
1r3c5tM-c6	9.5	1.4315	1.4314	10.2	0.7826	0.7826
1r2c4cM-c6	10.5	1.4349	1.4347	11.3	0.7912	0.7898
1r2c4tM-c6	10.3	1.4343	1.4340	11.1	0.7896	0.7882
1r2t4cM-c6	10.3	1.4343	1.4345	11.1	0.7896	0.7894
1r2t4tM-c6	8.2	1.4270	1.4274	9.0	0.7733	0.7725

Verwendung von nur 6 empirischen Grössen wird z. B. die Dichte von sämtlichen 31 Verbindungen mit einem mittleren Fehler von 0.0005 (g. cm<sup>-3</sup>) wiedergegeben. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Brechungsindices ist im Bild 2 graphisch dargestellt.

Nach der angegebenen Methode können auch von anderen unbekanntem Alkylcyclohexanen Brechungsindices und Dichten bestimmt werden. So sind z. B. für die beiden stabilsten *cis-trans*-Isomeren der 1,2,4,5-Tetramethylcyclohexane folgende Daten zu erwarten:

$$\begin{array}{lll}
 1r.2t.4t.5c-M-c6 & n_D^{20}: 1.4320 & d_4^{20}: 0.7825 \\
 1r.2t.4t.5t-M-c6 & n_D^{20}: 1.4382 & d_4^{20}: 0.7973.
 \end{array}$$

Bezüglich der Siedepunkte und der gas-chromatographischen Retentionsindices zeigen die Cyclohexane ebenso wie die aliphatischen Kohlenwasserstoffe keine mit dem Molvolumen und den Brechungsindices konform gehenden Regelmässigkeiten.

Ein typisches Beispiel bieten die 1,2,4-Trimethylcyclohexane. Die 3 Isomeren mit bevorzugt monoaxial-diäquatorialer Anordnung der Substituenten (1*r*.2*c*.4*c*-, 1*r*.2*c*.4*t*- und 1*r*.2*t*.4*c*-) haben einen annähernd gleichen  $Z_p$ -Wert. Sie unterscheiden sich folglich auch in Energieinhalt, Brechungsindex und Molvolumen nur wenig. Im Gegensatz dazu besteht hinsichtlich des Siedepunktes bei der 1*r*.2*t*.4*c*-Verbindung ein deutlicher Unterschied zu den beiden anderen Isomeren, was sich darin auswirkt, dass dieses Isomere gas-chromatographisch abtrennbar ist (Bild 1). Möglicherweise ist die grössere Flexibilität dieses Isomeren für den niedrigeren Siedepunkt verantwortlich, denn zwischen den beiden Alternativ-Sesselformen besteht im Gegensatz zu den anderen Isomeren ein wesentlich geringerer Energieunterschied. Ein ähnlicher Effekt ist beim 1*r*.2*c*.3*t*-Trimethylcyclohexan zu beobachten, wo analoge Verhältnisse vorliegen.

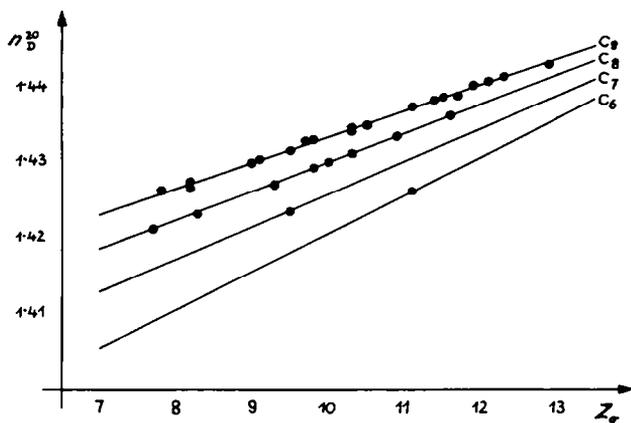


ABB. 2 Übereinstimmung von berechneten und experimentell bestimmten Brechungsindices bei Alkylcyclohexanen. Die Geraden beziehen sich auf die entsprechenden *n*-Alkane. Ihre Steigung beträgt 0.436/M. Die Punkte im Diagramm geben die experimentellen Ergebnisse an.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Alkylcyclohexane über Grignard-Reaktion.* Die Darstellung erfolgte unter Benutzung der Grignard-Reaktion nach bekannten Methoden. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden mit kalter konz.  $H_2SO_4$  geschüttelt, über Na destilliert und gas-chromatographisch gereinigt. Die Trennung der cis-trans-Isomeren wurde durch Destillation über Füllkörperkolonne bzw. Drehbandkolonne (ca. 40 theoretische Böden) sowie durch präparative Gas-Chromatographie erreicht. Ausgangsketone, Siedepunkte und gas-chromatographische Retentionsindices sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Methylcycloalkanen aus Cycloalkancarbonsäuren.* 0.5 Mol Carbonsäure (reinst) werden in 600 ml absolutem Alkohol unter Durchleiten von trockenem HCl verestert. Der durch Destillation rein erhaltene Ester wird tropfenweise und unter Rühren zu 14 g  $LiAlH_4$  in 700 ml Äther zugefügt. Man rührt weitere 2 Std. bei 20° und zersetzt das eisgekühlte Gemisch mit  $H_2O$ . Der entstandene Alkohol wird ausgeäthert, getrocknet und destilliert. Nach Auflösen in 50 ml Pyridin werden unter Eiskühlung und Rühren 65 g *p*-Toluolsulfochlorid in 150 ml Pyridin zugegot. Das Gemisch wird 48 Std. bei 0° aufbewahrt und dann auf eine Mischung von Eis und konz. HCl gegossen, wobei sich das Tosylat als Öl abscheidet. In manchen Fällen tritt Kristallisation ein. Das Tosylat wird abgetrennt (evtl. umkristallisiert), in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren zu einer Suspension von 14 g  $LiAlH_4$  in 200 ml Tetrahydrofuran zugegot. Man erhitzt 20 Std. am Rückfluss, zersetzt vorsichtig mit Eiswasser und löst ausgefallenes Hydroxyd mit verdünnter  $H_2SO_4$ . Die Tetrahydrofuranlösung wird mit  $Na_2CO_3$  entsäuert und mit der 10-fachen Menge Wasser versetzt. Man nimmt den Kohlenwasserstoff in *n*-Pentan auf und reinigt wie oben beschrieben. Ausbeute: 20–50%.

TABELLE 3. SIEDEPUNKTE, GAS-CHROMATOGRAPHISCHE RETENTIONS-INDICES UND AUSGANGSKETONE DER ÜBER GRIGNARD-REAKTION DARGESTELLTEN ALKYL-CYCLOHEXANE

Verbindung	K <sub>p760</sub>	I <sup>AP</sup>	Ausgangsketon
M-c6	101°	746	Cyclohexanon
Ä-c6	132°	864	Cyclohexanon
11M-c6	120°	816	Methylcyclohexen-(1)-on-(3)
1r2cM-c6	130°	860	Methylcyclohexanon-(2)
1r2tM-c6	123°	831	Methylcyclohexanon-(2)
1r3cM-c6	120°	812	Methylcyclohexanon-(3)
1r3tM-c6	124°	833	Methylcyclohexanon-(3)
1r4cM-c6	124°	834	Methylcyclohexanon-(4)
1r4tM-c6	119°	813	Methylcyclohexanon-(4)
P-c6	156°	964	Cyclohexanon
iP-c6	155°	959	Cyclohexanon
1M-1Ä-c6	152°	953	Methylcyclohexen-(1)-on-(3)
1rM-2cÄ-c6	156°	969	Methylcyclohexanon-(2)
1rM-2tÄ-c6	152°	946	Methylcyclohexanon-(2)
1rM-3cÄ-c6	148°	927	Methylcyclohexanon-(3)
1rM-3tÄ-c6	151°	942	Methylcyclohexanon-(3)
1rM-4cÄ-c6	152°	945	Methylcyclohexanon-(4)
1rM-4tÄ-c6	149°	930	Methylcyclohexanon-(4)
112M-c6	145°	915	1,1-Dimethylcyclohexanon-(2)
113M-c6	136°	874	1,1-Dimethylcyclohexanon-(3)
114M-c6	135°	871	1,1-Dimethylcyclohexanon-(4)
1r3c5cM-c6	139°	874	1,3-Dimethylcyclohexanon-(5)
1r3c5tM-c6	142°	893	1,3-Dimethylcyclohexanon-(5)

TABELLE 4. ISOLIERTE ABWANDLUNGSPRODUKTE DER 4-METHYLCYCLOHEXAN-1,2-DICARBONSÄUREN

	Dimethylester (II)	Dihydroxymethyl- Verb. (III)	Ditosylat (IV)
1r.2t.4t	K <sub>p3</sub> 107–110° n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.4528	K <sub>p.2</sub> 133–134° Schmp. 68–70°	Schmp. 100–101°
1r.2t.4c	K <sub>p.18</sub> 138–139° n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.4563	K <sub>p.0.4</sub> 129–130° n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.4876	(Ö1)
1r.2c.4t	K <sub>p.2</sub> 94–96° n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.4565	K <sub>p.2</sub> 131–121° n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.4826	Schmp. 104–105°
1r.2c.4c	K <sub>p.4</sub> 110–111°	K <sub>p.3</sub> 139–140° n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.4835	(Ö1)

(1RS:2RS)-2-Methyl-bicyclo-[2.2.2]-octandiol-(5,6)(VI). 12.2 g (1RS:2RS)-2-Methyl-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5) wurden in einem Gemisch von 1 l t-Butanol und 700 ml H<sub>2</sub>O gelöst. Die stark gekühlte Lösung begann bei -2° zu erstarren. Unter heftigem Rühren wurde eine Lösung von 23.4 g KMnO<sub>4</sub> und 5 g NaOH in 600 ml H<sub>2</sub>O (0°) schnell zugegeben. Die Reaktion wurde nach 6 Minuten durch Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> unterbrochen. Man liess MnO<sub>2</sub> absitzen, filtrierte und destillierte t-Butanol ab. Die zurückbleibende wässrige Phase wurde ausgiebig mit Äther extrahiert. Der nach dem Trocknen und dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Kristallbrei schmolz bei Raumtemperatur. Ausbeute: 3.8 g (24% d. Th.). Phenylurethan: Schmp. 229–231° (weisse, verfilzte Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH/CCl<sub>4</sub>).

TABLE 5.  
SIEDEPUNKTE UND GAS-CHROMATOGRAPHISCHE RETENTIONS-  
INDICES DER DURCH TOSYLATSPALTUNG ISOLIERTEN  
ALKYLCYCLOHEXANE

Verbindung	Kp. <sub>760</sub>	I <sup>AP</sup>
1r2c3cM-c6	151°	944
1r2c3tM-c6	151°	940
1r2t3cM-c6	146°	923
1r2c4cM-c6	146°	923
1r2c4tM-c6	146°	925
1r2t4cM-c6	145°	914
1r2t4tM-c6	142°	895

2c-Methyl-cyclohexan-1r 4c-dialdehyd (VII). 3.8 g Diol VI wurden in 30 ml absolutem Benzol gelöst und zu der gerührten und mit Eis gekühlten Lösung 10 g Bleitetraacetat zugegeben. Danach rührte man 7 Std. bei Taumtemperatur. Nach dem Stehen über Nacht wurde der Niederschlag von Blei-(II)-acetat abfiltriert, das Benzol abdestilliert und der Dialdehyd fraktioniert. Kp.<sub>1</sub> 93–95°, n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1.4790. Ausbeute: 1.2 g (31.5% d. Th.). Semicarbazon: Schmp. 214–216°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 274–275°.

*Bestimmung der physikalischen Daten.* Dichten und Brechungsindices wurden wie bereits beschrieben<sup>1</sup> ermittelt. Die gas-chromatographischen Bestimmungen wurden am GIEDE GCHF 18 ausgeführt, wobei folgende Bedingungen gewählt wurden: Säulentyp: Apiezon L; Säulenlänge 2 m; Trägergas 5.8 l. H<sub>2</sub>/Std.; Det.: WLD; Zellstrom 200 mA. Die Temperatur betrug bei C<sub>7</sub>-Cyclanen 70°, bei C<sub>8</sub>-Cyclanen 90° und bei C<sub>9</sub>-Cyclanen 110°. Die Schmp. sind korrigierte Werte. Die Ergebnisse der Mikroanalysen lagen innerhalb der Fehlergrenze.

*Danksagung*—Dem VEB Kombinat "Otto Grotewohl" Böhlen gilt unser Dank für die im Rahmen der Vertragsforschung bereitgestellten Mittel.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> G. Mann, *Tetrahedron* **23**, 3375 (1967).
- <sup>2</sup> S. F. Birch, R. A. Dean und E. V. Whitehead, *J. Org. Chem.* **19**, 1449 (1954).
- <sup>3</sup> A. L. Liberman und T. V. Vasina, *Neftekhimiya* **2**, 129 (1962).
- <sup>4</sup> B. A. Kazanskii und A. L. Liberman, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **101**, 877 (1955).
- <sup>5</sup> J. F. Bussert, K. W. Greenlee, J. M. Derfer und C. E. Boord, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 6076 (1956).
- <sup>6</sup> G. Chiurdoglu, A. N. Bauwens und T. Dochaerd, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **63**, 486 (1954).
- <sup>7</sup> A. L. Liberman, M. A. Pryanishnikova und B. A. Kazanskii, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk.* 1142 (1956).
- <sup>8</sup> W. J. Bailey und M. Madoff, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2707 (1954).
- <sup>9</sup> E. L. Eliel und C. A. Lukach, *Ibid.* **79**, 5986 (1957).
- <sup>10</sup> O. Diels und K. Alder, *Liebigs Ann.* **470**, 62 (1929).
- <sup>11</sup> D. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1678 (1950).
- <sup>12</sup> A. A. Petrov und N. P. Sopov, *Sbornik Statei Obshchei Khim.* **2**, 853 (1953); *Chem. Abstr.* **49**, 5329 (1955).
- <sup>13</sup> I. N. Nazarov und V. F. Kucherov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* 298 (1955).