

### 333. Iwan Kondakow: Ueber einige Derivate des Menthols sowie des Menthens.

[Eine vorläufige Mittheilung aus dem pharm. Institut in Jurjew-Dorpat.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

Vor einigen Jahren veröffentlichte ich neue Synthesen in der Fettreihe unter dem Einfluss von Chlorzink, welche den in der cyclischen Reihe ausgeführten, allgemein bekannten Synthesen von Friedel und Crafts analog waren. Mit Hilfe der oben angeführten Methode wurden Additionsproducte der zur Aethylenreihe gehörigen Kohlenwasserstoffe — hauptsächlich solcher mit einem tertiären Kohlenstoffatom an der doppelten Bindung — mit organischen Säuren, Säureanhydriden und auch Säurechloriden und Halogenalkylen dargestellt<sup>1)</sup>. Besonders interessant erschienen mir die mit Halogenalkylen erhaltenen Resultate, wobei ich aus Isobutylen und tertiärem Butylchlorid tertiäres Octylchlorid und Octylen (Diisobutylen), aus Trimethyläthylen und dem Chloranhydrid des Dimethyläthylcarbinols tertiäres Dekylchlorid und Dekylen (Diamylen) erhielt und in den Stand gesetzt wurde, mit Gewissheit die Frage des Ganges bei der Polymerisation der zur Aethylenreihe gehörigen Kohlenwasserstoffe zu entscheiden, was früher ungeachtet der auf diesem Gebiete mustergültigen Arbeiten A. Butlerow's durch Thatsachen noch nicht bewiesen war.

Die Bearbeitung dieser Frage weiterverfolgend und annehmend, dass die den Olefinen in vielen chemischen Eigenschaften ähnlichen hydroaromatischen Verbindungen, und zwar besonders solche mit tertiärem Kohlenstoffatom, an der doppelten Bindung sich analog polymerisiren müssen, schlug ich H. Kirschfeld vor, Dimenthen auf synthetischem Wege, nämlich aus Menthomenthen und tertiärem Menthylchlorid unter dem Einfluss geringer Mengen von Chlorzink darzustellen.

Zur Lösung dieser Aufgabe sahen wir uns zur Darstellung von Menthen veranlasst, um von ihm aus zu tertiärem Menthylchlorid, analog dem von v. Baeyer<sup>2)</sup> dargestellten tertiären Bromid und Jodid zu gelangen.

Das Menthen gewannen wir, in der Hauptsache das Verfahren von Wallach<sup>3)</sup> bei der Darstellung des Borneocampheus aus Bornylchlorid, welches auch schon Wagner<sup>4)</sup> bei der Gewinnung des Menthens aus Menthylchlorid benutzte, beibehaltend, auf folgende Weise.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 48, 467, diese Berichte 27, 309, Ref. 941; Bull. d. la Soc. chim. 3 Sér., VII., 576.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2267.

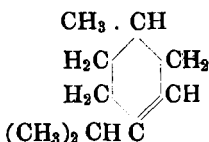
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 230, 231.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 1636.

Zu einer bestimmten Menge von Phosphorpentachlorid wurde in einem Rundkolben unter entsprechender Abkühlung so viel leichtsiedender Petroläther, als zur Bedeckung des Phosphorpentachlorids erforderlich war, gegossen und liessen wir darauf der abgewogenen Menge des Pentachlorids entsprechend allmählich eine Lösung von Menthol in Petroläther (1:1) mittelst eines Scheidetrichters zufließen. Das auf eben angeführte Weise dargestellte Menthylchlorid siedete ausschliesslich unter dem Druck von 13 mm von  $87.5^{\circ}$ — $90^{\circ}$  und besass ein spec. Gewicht von 0.956 bei  $0^{\circ}$ , 0.941 bei  $23^{\circ}$ . Bei der nach Wallach durch Anilin ausgeführten Zerlegung gelang es uns niemals, die gesammte Menge des Menthylchlorids zu zersetzen, und trennten wir das Menthen vom unzersetzt gebliebenen Menthylchlorid durch wiederholtes Fractioniren, bevor wir es über metallischem Natrium destillirten.

Dieses Menthomenthen siedete bei  $167.5$ — $168.5^{\circ}$ ; um es nun mit der theoretischen Menge Chlorwasserstoff zu vereinigen, erhitzen wir es 6 Stunden hindurch mit bei  $0^{\circ}$  gesättigter Chlorwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Glasröhren auf  $200$ — $210^{\circ}$ . Das von der Salzsäure befreite und über Chlorcalcium getrocknete Menthenhydrochlorid siedete unter dem Druck von 13 mm von  $87.5$ — $90^{\circ}$ , also genau wie das Menthylchlorid. Auch das spezifische Gewicht erwies sich bei beiden Chlorverbindungen als gleich, nämlich das des Menthenhydrochlorids betrug 0.957 bei  $0^{\circ}$ , 0.944 bei  $23^{\circ}$ . Hieraus folgt, dass die Behauptung Arth's <sup>1)</sup>, das Menthylchlorid Walter's <sup>2)</sup> und Oppenheim's <sup>3)</sup> sei identisch mit dem von ihm dargestellten Hydrochloride des Menthens, sich als vollkommen richtig erwies.

Wenn das aus dem Menthol selbst dargestellte Chlorid ein secundäres ist, so würden die eben angeführten Beziehungen des Menthens zum Chlorwasserstoff mit der augenblicklich allgemein anerkannten Structur desselben nicht übereinstimmen, wie sie in Folge der interessanten und scharfsinnigen Untersuchungen v. Baeyer's in der Terpenreihe durch folgende Formel  $A_3$  ausgedrückt wird,



wenn auch der nach der von uns angewandten Darstellungsmethode erhaltene Kohlenwasserstoff, wie E. Wagner <sup>4)</sup> annehmen zu dürfen

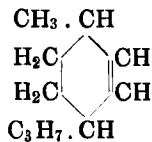
<sup>1)</sup> Ann. d. Chim. et de Phys. (6) 7, 443.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chim. et de Phys. 2, 72.

<sup>3)</sup> Bull. 1861, 100.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 1636.

glaubt, kleine Beimengungen eines Isomeren  $\Delta_2$  mit folgender Structur enthält.



Die Bildung aber desselben Menthylchlorids aus dem Menthen mit Chlorwasserstoff, wie aus dem Menthol bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder von Chlorwasserstoffsäure stimmt andererseits mit dem allgemein bekannten Gesetz von der Addition der Halogenwasserstoffe zu den Molekülen ungesättigter Verbindungen, besonders solcher von der Structur des Menthomenthens nicht überein und würden im Speciellen die von uns nachgewiesenen Thatsachen den Beziehungen desselben Menthens zu Brom- und Jodwasserstoff widersprechen, welche nach v. Baeyer sich zum Menthen addirend tertiäre Derivate geben. In der Absicht, diese Brom- und Jodverbindungen des Menthens näher kennen zu lernen, unternahmen wir folgende Versuche:

Vor Allem wurde Menthen mit bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure unter denselben Bedingungen wie schon früher mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Das gereinigte und über entwässertem schwefelsaurem Natrium getrocknete Bromid siedete unter dem Druck von 13 mm von  $100-103^\circ$ , sein spec. Gewicht war 1.174 bei  $0^\circ$ , 1.155 bei  $23^\circ$ .

Weiter wurde Menthol unter denselben Bedingungen der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure unterworfen und siedete auch dieses Product unter dem Druck von 13 mm von  $100-103^\circ$ , sein spec. Gewicht war 1.176 bei  $0^\circ$ , 1.158 bei  $23^\circ$ .

Weiter wurde Menthol mit Phosphorpentabromid und zwar in derselben Weise wie vorhin mit Phosphorpentachlorid behandelt, nur liessen wir die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, so dass das Pentabromid des Phosphors unter Abkühlung nur sehr langsam auf das Menthol einwirkte. Auch das auf diesem Wege erhaltene Derivat siedete unter dem Druck von 13 mm von  $100-103^\circ$ , sein spec. Gewicht war 1.186 bei  $0^\circ$ , 1.166 bei  $23^\circ$ .

Schliesslich wurde noch ein Hydrobromid des Menthens nach der Methode v. Baeyer's <sup>1)</sup> aus Menthen mit bei  $0^\circ$  hergestelltem Eisessig-Bromwasserstoff dargestellt. Nach 24 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hatte sich beinah alles Menthen in Bromid umgesetzt und siedete unter dem Druck von 13 mm von  $100-103^\circ$  mit Ausnahme verschwindend geringer, leicht siedender Mengen von ätherischem Geruch; das spec. Gew. war 1.179 bei  $0^\circ$ , 1.161 bei  $23^\circ$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2267.

Die chemischen Eigenschaften <sup>1)</sup>, wie der Geruch, das spec. Gew. und die wenn auch nur geringe Zersetzbarkeit der nach den eben angeführten vier Methoden dargestellten Menthylbromide waren in allen vier Fällen ein und dieselben. Auf diese Versuche hin erscheint es kaum begründet, einen Unterschied zwischen dem Menthenhydrojodid und dem Menthyljodid <sup>2)</sup> zu erwarten.

Die vorliegenden von uns angeführten Thatsachen sind derart unerwartet und auf den ersten Blick nicht nur mit den schon längst bekannten, sondern auch mit den neuerdings von v. Baeyer erhaltenen Resultaten unvereinbar, dass wir uns veranlasst sahen, uns vorläufig einer endgiltigen Erklärung derselben zu enthalten, bis zu deren Veröffentlichung wir uns das Recht der Fortsetzung in der begonnenen Arbeit vorbehalten.

Bestrebt die Ursache der von uns erwiesenen Thatsachen eingehend aufzuklären, hoffen wir, nach genauerer Untersuchung beurtheilen zu können, ob selbige abhängig von einer irrig angenommenen Structurformel des Mentbens und dadurch auch des Menthols ist, obgleich man nach den von Walter, Oppenheim, Arth, Mehrländer, Semmler, Baeyer, Wagner u. a. auf diesem Gebiete ausgeführten Untersuchungen kaum berechtigt ist, Derartiges anzunehmen, oder aber ob nur eine Abweichung von der allgemeinen Regel der Addition der Halogenwasserstoffe zu den ungesättigten Kohlenstoffverbindungen vorliegt. Drittens jedoch, was auch wahrscheinlich erscheint, könnte eine Isomerisation des Menthols unter Einwirkung von Halogenverbindungen des Phosphors oder von Halogenwasserstoffen verliegen, ganz analog der von Wyschnegradsky <sup>3)</sup> und Kondakow <sup>4)</sup> erwiesenen Isomerisation des Methylisopropylcarbinols, welches unter ähnlichen Bedingungen nicht ihm selbst entsprechende Derivate, sondern solche des Dimethyläthylcarbinols liefert. Da dieses nun der Fall ist, liessen sich auch für andere ähnliche Fälle statt secundärer tertiäre Producte erwarten, was aller Wahrscheinlichkeit nach auch bei dem von v. Baeyer <sup>5)</sup> erhaltenen Bromid des Carvomenthols (2) (Tetrahydrocarveols) der Fall sein müsste.

Zur Klärung obiger Fragen sind bereits Versuche eingeleitet worden.

Jurjew-Dorpat, den  $\frac{15.}{27.}$  Juni 1895.

<sup>1)</sup> Besonders auffallend war das Verhalten zu feuchtem Silberoxyd, indem das hiermit erhaltene Einwirkungsproduct schwerlich einen Geruch nach Menthol, eher nach Isoprenalkohol, Isodibutol, Methylisodibutol oder Pentamethyläthol erkennen lässt.

<sup>2)</sup> Die Untersuchung des Menthyljodids behalten wir uns noch vor.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 190, 338.

<sup>4)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 19, 300.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 26, 821.