

## 399. O. Wallach: Ueber die Synthese von Menthenen.

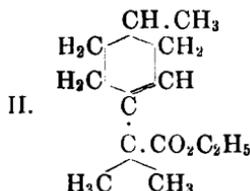
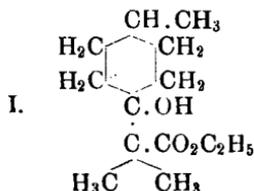
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. Juli 1906.)

Eine in dem soeben erschienenen Heft der Berichte angekündigte Arbeit von F. Semmler über die Synthese von  $\Delta^8$ -*p*-Menthen veranlasst mich zu der nachstehenden kurzen Mittheilung.

Im Verfolg der Synthesen ungesättigter cyclischer Kohlenwasserstoffe aus den durch Condensation cyclischer Ketone mit halogenisirten Säureestern und Zink leicht erhältlichen Producten<sup>1)</sup> ist kürzlich auch die Synthese von Menthenen auf folgendem Wege gelungen.

Durch Condensation von 1.4-Methylcyclohexanon mit Bromisobuttersäureester und Zink wurde der unter 16 mm bei 148—150° siedende Oxyester I dargestellt und dieser durch Wasserabspaltung in den 1.4-Methylcyclohexenisobuttersäureester übergeführt, der unter 13 mm zwischen 123—126° siedete und für den man die Formel II annehmen muss.



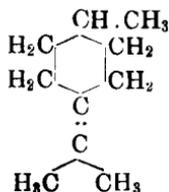
Bei der Verseifung dieses Esters erhält man eine gut krystallisirte, bei 95—96° schmelzende Säure  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ,

Ber. C 72.47, H 9.96.

Gef. » 72.38, » 10.10,

welche bei langsamem Destilliren unter Kohlensäure-Abspaltung das Menthen,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , liefert.

Gegen Erwarten erwies sich der Kohlenwasserstoff aber nicht als das gewöhnliche  $i$ - $\Delta$ -Menthen, sondern als das noch unbekanntes  $i$ - $\Delta^{(8)}$ -Menthen,



welches auch als ein Bihydro-Terpinolen bezeichnet werden kann. Es hat also während der Kohlensäureabspaltung eine Bindungsver-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 314, 147 [1900]; 323, 135 [1902]; 345, 139 [1905] 347, 316 [1906].

schiebung stattgefunden. Das neue Menthen zeigte folgende Eigenschaften:

Siedepunkt in der Hauptmenge  $172-174^{\circ}$ ,  $d = 0.831$ ,  $n_D = 1.4647$  bei  $21^{\circ}$ ,  $M = 45.88$  (ber. 45.64).

Besonders charakteristisch für das  $\Delta^{4,8}$ -Menthen ist sein Verhalten gegen Amylnitrit und Salzsäure. Es entsteht dabei unter den bekannten Bedingungen ein tiefblau gefärbtes Oel, das nach längerer Zeit zu weissen Krystallen erstarrte. Sowohl das blaue Oel, als auch die weissen Krystalle sind ziemlich leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Höchstwahrscheinlich hat man es in dem blauen Oel mit der monomolekularen, in den Krystallen mit der bimolekularen Form derselben Verbindung zu thun.

Das krystallisierte Additionsproduct lässt sich aus absolutem Alkohol leicht umkrystallisiren und schmilzt bei  $101-103^{\circ}$ . Es behält auch nach dem Umkrystallisiren einen bläulichen Farbton.

Durch Salzsäure abspaltende Mittel gelang es bisher nicht, die Verbindung in ein Oxim überzuführen. Dagegen liefert sie bei der Reduction ein Menthylamin.

Zu demselben Additionsproduct kann man auch kommen, wenn man das Menthen mit Salzsäuregas sättigt und dann in das entstandene Hydrochlorid salpetrige Säure einleitet.

Das Vorhandensein der semicyclischen Bindung in den Menthen ergibt sich durch sein Verhalten bei der Oxydation mit Permanganat: Man erhält dabei reichlich 1.4-Methylcyclohexanon neben Aceton.

Wird das  $\Delta^{4,8}$ -Menthen mit verdünnter Schwefelsäure einige Stunden gekocht, so lagert es sich in *i*- $\Delta^8$  Menthen um, das durch die Herstellung des bei  $128^{\circ}$  schmelzenden Nitrosochlorids,  $C_{10}H_{18}.NOCl$ , und Ueberführung des Letzteren in das bei  $66-67^{\circ}$  schmelzende Menthenoxim,  $C_{10}H_{18}:NOH$ , charakterisirt wurde. Dasselbe *i*- $\Delta^8$ -Menthen ist jüngst von W. H. Perkin jun. aus 1.4-Methylcyclohexanon und Isopropyljodid nach Grignard aufgebaut worden<sup>1)</sup>. Mit der näheren Untersuchung des neuen Menthens, sowie mit der Uebertragung der Reactionen, welchen es seine Entstehung verdankt, auf die Ortho- und Meta-Reihe bin ich in Gemeinschaft mit Hrn. Jesse B. Churchill beschäftigt. Die Resultate der Untersuchung werden anderen Orts mitgetheilt werden.

<sup>1)</sup> Transact. Chem. Soc. 1906 (Vol. 89), 837.