

dampfen des Äthers mit Chloroform getrennt wird. Die ausgefallene Chinon-oxim-säure wird vorsichtig mit nicht zu viel Chloroform gewaschen. Krystallisiert wird aus verd. Alkohol. In der Capillare schmilzt die Substanz gegen 195° unter heftigem Aufschäumen. Die Ausbeute ist sehr gering und beträgt 0,5–0,8 g. Die Säure ist schwer löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Benzol, mäßig löslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, Alkohol. Farblos, unreinere Präparate sind schwach hellgelblich. Löslich in Carbonaten mit recht intensiver hellgelber Farbe.

0,2396 g Stbst.: 13,0 ccm N (26°, 761 mm, 33-proz. KOH). — 0,1229 g Stbst.: 0,2639 g CO₂, 0,0761 g H₂O.

C₁₁H₁₅O₄N (225). Ber. C 58,6, H 6,71, N 6,22. Gef. C 58,6, H 6,93, N 6,1.

Campherchinon-6-carbonsäure (VII).

2 g Campherchinon-oxim-säure, 8 ccm Eisessig und 8 g Natriumbisulfit werden 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht, nach Zusatz von 8 ccm verd. Salzsäure eine weitere halbe Stunde. Nach Verdünnen mit viel Äther und Wasser wird die Äther-Schicht einige Male mit Wasser zur Entfernung der Essigsäure ausgeschüttelt und getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers bleibt die Chinon-carbonsäure krystallinisch zurück und kann dann aus wenig Xylol oder stark verd. Äthylalkohol krystallisiert werden. Schmp. 234–235° unt. Zers. Die hellgelb gefärbte Säure ist schwer löslich in Wasser, Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Petroläther, mäßig löslich in Benzol, Xylol, leicht löslich in Chloroform, Aceton, Alkohol. Die Ausbeute beträgt 80 %.

0,1116 g Stbst.: 0,2570 g CO₂, 0,0670 g H₂O. — 0,1282 g Stbst.: 6,1 ccm n₁₀-Lauge. C₁₁H₁₄O₄ (210). Ber. C 62,9, H 6,71, Mol.-Gew. 210. Gef. C 62,8, H 6,7, Mol.-Gew. 210.

365. Otto Zeitschel und Harry Schmidt: Über die Raum-Isomerie in der Menthol-Reihe.

[Aus d. Laborat. d. Firma Anton Deppe Söhne in Hamburg-Billbrook.]

(Eingegangen am 24. August 1926.)

G. Vavon¹⁾ beschreibt in einer kürzlich erschienenen Arbeit, in der er über die Resultate von Untersuchungen, die er mit einer Anzahl von Mitarbeitern angestellt hat, zusammenfassend berichtet, „eine Methode, um die *cis-trans*-Isomerie cyclischer Verbindungen zu bestimmen“. Er gründet seine Methode auf den Begriff der sterischen Hinderung im Sinne der Victor Meyerschen Theorie, indem er diese von der COOH-Gruppe der aromatischen Reihe auf die OH-Gruppe der hydro-aromatischen Reihe überträgt.

Nach Ansicht Vavons übt der in Nachbarschaft zu einer funktionellen Gruppe stehende Substituent in solchen Molekülen nicht nur eine chemische, sondern auch eine sterische Wirkung aus. Ist dieser Substituent nun z. B. ein Alkylradikal und als solcher wenig reaktionsfähig, so tritt der chemische Effekt sehr zurück, und der sterische wird vorwiegend zur Auswirkung kommen. Dieser Einfluß mache sich bei hydrierten cyclischen Alkoholen dahin geltend, daß die *cis*-Verbindungen (funktionelle Gruppe und Radikal in *cis*-Stellung) sich schwerer verestern lassen und ihre Ester schwerer verseifbar seien, als

¹⁾ Bl. [4] 39, 666 [1926] (C. 1926, II 198).

die *trans*-Verbindung. Tatsächlich sprechen die experimentellen Befunde in zwei angeführten Fällen für Vavon, indem sie im Einklang mit der v. Auwers-Skitaschen Regel²⁾ stehen, nach der in Vergleichspaaren derartiger Moleküle die entsprechende *cis*-Modifikation ausnahmslos einen höheren Brechungsindex und eine höhere Dichte zeigt als die zugehörige *trans*-Modifikation. Wenn nun auch das erwähnte auffällige chemische Verhalten bei den *cis*-Verbindungen einfacher Systeme, wo die Lage von Hydroxyl und Radikal auf Grund der v. Auwers-Skitaschen Regel als sicher bestimmt angenommen werden darf, im Sinne Vavons zutrifft, so halten wir doch den Begriff der sterischen Hinderung nicht für beweiskräftig genug, um darauf eine allgemein gültige Regel zu gründen. Jedenfalls finden wir es gewagt, diese Regel von einfachen Molekülen auf kompliziertere mit mehr als zwei asymmetrischen C-Atomen, z. B. Menthol-Neo-menthol, zu übertragen, da hier die v. Auwers-Skitasche Regel, auf der doch Vavons Beweisführung aufgebaut ist, mangels genügenden Beweismaterials nicht erprobt ist. Man wird sich ferner auch sagen müssen, daß bei Eintritt eines zweiten Radikals, das nun seinerseits wieder in *cis*- oder *trans*-Stellung zum ersten treten kann, eine verstärkende oder abschwächende Beeinflussung der charakteristischen physikalischen Konstanten im Sinne der v. Auwers-Skitaschen Regel hervorgerufen wird, indem im ersteren Falle Dichte und Brechungsindex sich weiter erhöhen, im zweiten Falle erniedrigt werden.

So beobachtete denn auch Vavon die einzige Ausnahme, wo seine Hypothese mit der genannten Regel nicht im Einklang steht, in der Menthol-Reihe. Da wir seit längerer Zeit ebenfalls auf diesem Gebiete tätig sind, so möchten wir in Folgendem unsere Beobachtungen zur Kenntnis bringen, die allerdings zu den entgegengesetzten Raumformeln für Menthol und Neo-menthol führen, als sie nach Vavons Hypothese zu erwarten wären.

Bekanntlich beruht die Isomerie für die genannten beiden Alkohole auf Raum-Isomerie bezüglich der Isopropyl- und Hydroxylgruppen, da beide Alkohole bei der Oxydation dasselbe Menthon³⁾ geben. Weil sich nun das Neo-menthol schwerer verestern und seine Ester sich ebenso wieder schwerer verseifen lassen — eine Beobachtung, die wir durchaus bestätigen können —, so schreiben ihm Vavon und Couderc⁴⁾ die Konstitution eines *cis*-Alkohols (Isopropyl und Hydroxyl in *cis*-Stellung) zu im Gegensatz zu Menthol, wo die beiden Gruppen in *trans*-Stellung angenommen werden.

Im Widerspruch hierzu stehen nun unsere Versuche über das Verhalten der beiden stereoisomeren Alkohole gegenüber wasser-bspaltenden Mitteln. Neo-menthol geht dabei viel leichter in Menthen über als Menthol. Wir erklären dieses damit, daß im Neo-menthol die OH-Gruppe und ein tertiäres H-Atom räumlich benachbart stehen⁵⁾. Auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid auf Neo-menthol entsteht vorwiegend Menthen, während sich die OH-Gruppe des Menthols unter den gleichen Bedingungen im ersteren Falle glatt durch Chlor ersetzen läßt bzw. im zweiten Falle sich beständig zeigt, indem das Menthol unverändert zurück-

²⁾ A. **410**, 287 [1915], **420**, 91 [1920].

³⁾ H. Piccard und O. Littlebury, Soc. **101**, 109 [1912].

⁴⁾ C. r. **179**, 405 [1924].

⁵⁾ Über eine diesbezügliche Erklärung der Wasser-Abspaltung vergl. W. Semmler, B. **34**, 708 [1901].

gewonnen wird. Aus diesen Gründen nehmen wir für die beiden Menthole im Gegensatz zu Vavon und Couderc folgende Lage der Hydroxylgruppe an:



wobei die Lage der Methyl- zur Isopropylgruppe zuvörderst unberücksichtigt bleiben mag.

Nach O. Wallach⁶⁾ entsteht bei der Behandlung von *l*-Menthon mit Ammoniumformiat ein Gemenge von *l*-Menthylamin und *d*-Menthylamin, das sich über die krystallisierten Formylverbindungen gut trennen läßt. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die im Verhältnis der *cis-trans*-Isomerie stehenden Basen entsteht aus *l*-Menthylamin *l*-Menthol und aus *d*-Menthylamin Menthen. Wallach führt dieses verschiedene Verhalten auf die räumlich nähere oder entferntere Lage von Substituent und tertiärem Wasserstoffatom zurück. Das *d*-Menthylamin Wallachs halten wir für das dem *d*-Neo-menthol entsprechende Amin, zumal auch die Konstanten der beiden Amine und ihre Derivate durchaus in den Rahmen der Regel von v. Auwers-Skita⁷⁾ fallen. Wir vertreten also die gleiche Ansicht über die Lage von Isopropyl- und Hydroxylgruppe im *l*-Menthol wie Wallach⁸⁾. Es wäre interessant, wenn es nun weiterhin gelänge, die beiden Menthole in die Amine überzuführen und sie mit Wallachs Resultaten zu vergleichen.

Ob man nun allgemein aus der Art der Wasser-Abspaltung mit Sicherheit auf die Lage der Hydroxylgruppe schließen kann, steht allerdings auf Grund des hier beschriebenen einen Falles natürlich nicht fest, da es an den nötigen Erfahrungen fehlt⁹⁾. Jedoch erscheint uns das Verhalten bei der Wasser-Abspaltung für einen Konfigurations-Beweis zwingender als der Begriff der sterischen Hinderung nach Vavon.

Aus den physikalischen Konstanten von Menthol und Neo-menthol läßt sich auf die Lage der Hydroxylgruppe kein Schluß ziehen, da man nicht weiß, ob der Einfluß der Stellung Isopropyl zu Hydroxyl überwiegt oder Methyl zu Isopropyl. Auch die Schmelzpunkte geben keinen bestimmten Anhaltspunkt, zumal die optisch aktiven Verbindungen hierin erheblich von ihren Racematen abweichen. Die Dichten und Brechungsindices von Menthol und Neo-menthol und ihrer Derivate sind fast die gleichen, während die Siedepunkte der Menthol-Reihe um einige Grade höher liegen als die der Gegenreihe. In der folgenden Tabelle sind die Konstanten der reinen Menthole und Neo-menthole und einiger Derivate aufgeführt, die mit den z. T. in der Literatur angegebenen übereinstimmen:

⁶⁾ A. 276, 296 [1893], 300, 278 [1898], 397, 218 [1913]; „Terpene und Campher“, 2. Aufl., S. 380.

⁷⁾ vergl. hierzu A. Skita, B. 56, 2243 [1923]: Über 1-Oxy-2,5-dimethyl-cyclohexan und seine beiden Amine.

⁸⁾ vergl. hierzu auch: N. Kursanow, Ж. 46, 815 [1914] (C. 1915, I 893): Über die Raumstruktur des Menthols und einiger Menthol-Derivate.

⁹⁾ Hr. Privatdozent Dr. Hückel, Göttingen, beabsichtigt, sich mit der Wasser-Abspaltung in analogen Fällen zu beschäftigen, in denen die Gruppierung nach v. Auwers-Skita als bekannt angenommen werden darf.

	Schmp. (°)	Sdp. ₇₆₀	d_{15}^{15}	n_{20}^D	α_D (°)	Phenyl- urethan (°)	Phtalat (°)	Succinat (°)	Acetat	
									Schmp. (°)	d_{15}^{15}
<i>l</i> -Menthol	+43	216	0.9035	1.46096	-43.75	112	110	64	fl.	0.930
<i>inakt.</i> Menthol	+34	216	0.904	1.46150	± 0.0	104	130	86	fl.	0.931
<i>d</i> -Neo-menthol	-17	212	0.903	1.46030	+17.7	108	144	68	+38	0.928
Neo-menthol (<i>inakt.</i>) . . .	+51	212	0.903	1.46040	± 0.0	114	177	68	+27	0.928

Die Konstanten der festen Substanzen sind im unterkühlten Zustand bestimmt.

Über die Lage der Methyl- und Isopropylgruppe in Menthol bzw. Neo-menthol läßt sich erst dann entscheiden, wenn beide theoretisch möglichen Menthone in reiner Form dargestellt sind und so einen Vergleich ihrer Konstanten zulassen. Wir erhielten unser *l*-Menthon und *d*-Iso-menthon durch Oxydation von *l*-Menthol bzw. *d*-Neo-menthol und *d*-Isomenthol (Schmp. 85°¹⁰), nach Beckmann¹¹). Die Menthone erstarren leicht im Äther-Kohlensäure-Gemisch, so daß sie als sehr rein angesprochen werden können, und zeigen folgende Konstanten:

	Schmp. (°)	Sdp. ₇₆₀ (°)	d_{20}^{15}	α_D (°)	n_D^{20}	M_D	EM_D
<i>l</i> -Menthon	-7	210	0.8937	-25.55	1.44952	46.31	+0.11
<i>d</i> -Iso-menthon . .	ca. -35	212	0.902	+85.10	1.45302	46.2	± 0.0

Auf Grund dieser Konstanten muß man nach der v. Auwers-Skitaschen Regel im *l*-Menthon die Lage von Methyl- und Isopropylgruppe in *trans*-Stellung annehmen, während dem *d*-Iso-menthon die Konfiguration eines *cis*-Menthons zukommt¹²).

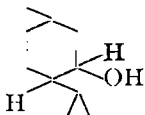


Menthon

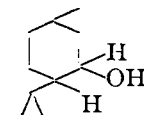


Iso-menthon.

Es ergeben sich also für Menthol und Neo-menthol, da sie die dem Menthon entsprechenden Alkohole sind, folgende räumliche Strukturformeln:



Menthol



Neo-menthol.

¹⁰) E. Beckmann, B. 42, 846 [1909].

¹¹) A. 230, 325 [1888]. — In Anbetracht der leichten Inversion der Menthone ist es unbedingt nötig, sich an die genauen Vorschriften Beckmanns zu halten, da sonst Menthone mit geringerer Drehung erhalten werden. Andere Oxydationsweisen führen immer zu schwächer drehenden, invertierten Menthonen mit Ausnahme der Methode von W. Ponndorf, Z. Ang. 39, 138 [1926].

¹²) Die Isomerie-Verhältnisse der Menthone sind die gleichen, wie diejenigen der von W. Hüchel, A. 441, 1 [1925], beschriebenen α -Dekalone. Der Unterschied in den Konstanten der *cis-trans*-Isomeren ist bei den Menthonen jedoch bedeutend kleiner als bei den α -Dekalonen.

Die Raumformeln für die dem Iso-menthon entsprechenden Alkohole, die sich durch ein stark erhöhtes spez. Gewicht auszeichnen und ein ähnliches Verhalten bei der Wasser-Abspaltung zeigen, ergeben sich folgerichtig aus der obigen Formel für das Iso-menthon von selbst¹³⁾. Wir hoffen, später ausführlich hierüber berichten zu können.

Leider müssen wir die Frage, warum sich das Neo-menthol schwerer verestern läßt und seine Ester schwieriger verseifbar sind, die Vavon durch sterische Hinderung zu erklären versucht, offen lassen.

Beschreibung der Versuche.

Da es bei unseren Untersuchungen auf möglichst reine Materialien ankam, geben wir im Folgenden zuerst die angewandten Methoden zur Darstellung von reinem Menthol und Neo-menthol und ihrer Derivate an. Eine übersichtliche Zusammenstellung der Konstanten war um so notwendiger, als die diesbezüglichen Literatur-Angaben ziemlich zerstreut sind und teilweise erhebliche Abweichungen untereinander aufweisen. Sehr wertvolle Dienste leistete uns die von W. Ponndorf (s. Anmerk. 11) im hiesigen Laboratorium gefundene Methode über den Austausch der Oxydationsstufen von Alkoholen und Ketonen. Ein neues Verfahren¹⁴⁾, nach dem mittels Borsäure Alkohole aus Gemischen in Form ihrer Borate leicht abgeschieden werden können, wurde vorteilhaft zur Reindarstellung von Alkoholen, Estern und Ketonen benutzt.

l-Menthol.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigtes *l*-Menthol aus japanischem Pfefferminzöl zeigte folgende Eigenschaften: Zentimeterlange, glänzende Nadeln vom Schmp. 42–43°; Sdp.₇₆₀ 216°; d_{20}^{15} 0.900; $\alpha_D^{51} = -43.75^\circ$; $[\alpha]_D -48.5^\circ$; n_D^{87} 1.45412, hieraus n_D^{20} 1.46096.

Formiat: Schmp. +9°; Sdp.₇₆₀ 222–223°; d_{15}^{15} 0.940; $\alpha_D = -75^\circ$; V.-Z. 303 = 99.6% Ester.

Acetat: Sdp.₇₆₀ 228°; d_{15}^{15} 0.930; n_D^{20} 1.44562; $\alpha_D = -72.60^\circ$; V.-Z. 282 = 99.8% Ester.

α -Naphthyl-urethan: Weiße, glänzende Nadeln; Schmp. 126°.

inakt. Menthol, Schmp. 34°.

Als Ausgangsmaterial diente im Handel erhältliches sogenanntes „Menthol C“ der Firma Howards & Sons, London. Durch wiederholtes Umkrystallisieren dieses bei ca. 28° schmelzenden Rohproduktes wurden lange, durchsichtige Nadeln vom konstanten Schmp. 34° erhalten¹⁵⁾. Der Geruch ist angenehm frisch, jedoch nicht dem des *l*-Menthols gleichwertig. Sdp.₇₆₀ 216°; d_{20}^{15} 0.900; d_{15}^{15} 0.904; n_D^{20} 1.46150; M.-R. ber. 47.7, gef. 47.6.

Acetat: Farblose Flüssigkeit. Sdp.₇₆₀ 228–229°; d_{15}^{15} 0.931; n_D^{20} 1.44600; M.-R. ber. 57.06, gef. 57.02. V.-Z. 282 = 99.7% Ester.

Phenyl-urethan: Feine, glänzende Nadeln, Schmp. 103–104°.

¹³⁾ In kürzlich erschienenen Arbeiten beschreibt P. Bedos, C. r. **181**, 117 [1925] u. Bl. [4] **39**, 674 [1926], ein „neues racemisches Menthon und die beiden entsprechenden stereoisomeren Alkohole.“ Die Konstanten der nur ölig erhaltenen Produkte deuten jedoch kaum auf einheitliche Verbindungen hin.

¹⁴⁾ O. Zeitschel, Franz. Patent 601935, das deutsche Patent ist noch nicht erteilt.

¹⁵⁾ In Übereinstimmung mit den Angaben von H. Pickard und O. Littlebury, Soc. **101**, 103 [1912]. sowie J. Read und R. Cook, Soc. **127**, 2782 [1925].

d-Neo-menthol.

Wir stellten *d*-Neo-menthol durch Austausch der Oxydationsstufen von *l*-Menthon mittelst Isopropylalkohol und Al-Isopropylat dar.

100 g *l*-Menthon (d_{15}^{15} 0.8975; $\alpha_D = -25.50^\circ$) wurden mit 200 g wasserfreiem Isopropylalkohol und 20 g Al-Isopropylat¹⁶⁾ 12 Stdn. in hochangesehntem Destillierkolben so erhitzt, daß stündlich 40 ccm eines Gemisches von Isopropylalkohol und Aceton abdestillierten. Das Destillat wurde nach jeder Stunde durch die gleiche Menge frischen Isopropylalkohols ersetzt. Nach 8 Stdn. wurden nochmals 20 g Katalysator zugefügt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert und in quantitativer Ausbeute ein farbloses, dickflüssiges Öl erhalten, das nach der Vakuum-Destillation d_{15} 0.905 und $\alpha_D = +1.60^\circ$ zeigte. Die Acetyl-Verseifungszahl ergab einen Menthol-Gehalt von 96%. Das Reduktionsprodukt wurde phthalisiert und die wäßrige Natriumphthalat-Lösung durch allmähliche Zugabe von Alkali und gleichzeitiges Durchblasen von Wasserdampf in drei Fraktionen verseift.

	d_{15}^{15}	α_D ($^\circ$)	%	
1	0.905	-32	18	fest
2	0.905	-9	26	fl.
3	0.904	+14.70	50	fl.

Aus Fraktion 3 läßt sich reines *d*-Neo-menthol leicht über das feste, gut krystallisierende Acetat¹⁷⁾ gewinnen. Das so gereinigte *d*-Neo-menthol zeigt folgende Eigenschaften: Farblose, unangenehm stechend riechende Flüssigkeit, die in Eis-Kochsalz-Mischung nicht zum Erstarren zu bringen ist. Im Äther-Kohlensäure-Gemisch erstarrt das *d*-Neo-menthol nach einiger Zeit krystallinisch. Schmp. -15° ; Sdp.₇₅₅ 211.5—211.8 $^\circ$; d_{15}^{15} 0.903; $\alpha_D = +17.7^\circ$; $[\alpha]_D = +19.6^\circ$; n_D^{20} 1.46030; M.-R. ber. 47.7, gef. 47.6.

Größere Mengen *d*-Neo-menthol erhielten wir aus japanischem Pfefferminzöl durch schrittweises Verseifen der phthalestersäuren alkoholischen Anteile, wobei zuletzt das *d*-Neo-menthol überging.

Acetat: Es wurde in der üblichen Weise durch 2-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Nach der Vakuum-Destillation erstarrte der Ester zu harten, großen, prismatischen Krystallen.

Schmp. 37.2—37.8 $^\circ$; Sdp.₇₆₀ 227 $^\circ$; d_{25}^{15} 0.921; $\alpha_D^{82} = +38.1^\circ$; n_D^{25} 1.44381; M.-R. ber. 57.06, gef. 57.13; V.-Z. 283 = 100% Ester.

Da der Ester sich schwer verseift, ist es vorteilhaft, einen erheblichen Überschuß an Lauge zu nehmen und die Zeitdauer zu verlängern.

Formiat: Farblose Flüssigkeit, Erstarrungspunkt im Äther-Kohlensäure-Gemisch -21° ; Sdp.₇₆₀ 221—222 $^\circ$; d_{15}^{15} 0.940; $\alpha_D = +42.80^\circ$; n_D^{20} 1.44902; V.-Z. 302.4 = 99.5% Ester.

Propionat: Sdp.₇₆₀ 239—240 $^\circ$; d_{15}^{15} 0.922; $\alpha_D = +35.0^\circ$; n_D^{20} 1.44560; V.-Z. 265 = 100.4% Ester.

Phenyl-urethan. Aus Ligroin lange, seidenartig glänzende Nadeln; Schmp. 108 $^\circ$.

α -Naphthyl-urethan. Weiße, seidenglänzende, lange, dünne Nadeln; Schmelzpunkt 126 $^\circ$.

¹⁶⁾ Über die Darstellung von Al-Isopropylat vergl. W. Ponndorf, Z. Ang. 39, 138 [1926].

¹⁷⁾ In der Literatur noch nicht beschrieben.

Allophansäure-ester: Gleiche Teile *d*-Neo-menthol und Harnstoff wurden im Ölbade 12 Stdn. auf 150° erhitzt bei einem Vakuum von ca. 150 mm. Das Reaktionsprodukt wurde in einem Benzol-Benzin-Gemisch aufgenommen und die unlöslichen Anteile (Cyanursäure und Harnstoff) durch Filtrieren abgetrennt. Aus dem Lösungsmittel schied sich nach einiger Zeit ein voluminöser Krystallbrei ab. Nach dem Filtrieren und Umkrystallisieren aus Benzol wurden feine, weiße Nadeln erhalten, die bei 215,5° schmolzen.

inakt. Neo-menthol, Schmp. 51°.

inakt. Neo-menthol entsteht in analoger Weise wie *d*-Neo-menthol durch Austausch der Oxydationsstufen von *inakt.* Menthon mittelst eines Alkohols und Al-Alkoholat.

Die Reaktion wurde genau so durchgeführt wie beim *d*-Neo-menthol beschrieben. Aus *inakt.* Menthon ($d_{15} 0.898$; Sdp.₇₆₀ 210°) entstand ein flüssiges Menthol-Gemisch mit $d_{15} = 0.905$. Durch schrittweises Verseifen der in üblicher Weise gereinigten Natriumphthalat-Lösung wurden vier Fraktionen gebildet. Fraktion 3 und 4 erstarrten nach dem Impfen¹⁸⁾ sofort zu einer festen Masse. Aus Petroläther krystallisiert das *inakt.* Neo-menthol in wundervollen, großen, durchsichtigen Prismen. Schmp. 51°; Sdp.₇₅₅ 211.4–211.8°; $d_{15}^{15} 0.903$; $n_D^{20} 1.46040$; M.-R. ber. 47.7, gef. 47.6.

Acetat: Farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu harten, prismatischen Krystallen erstarrt. Schmp. 27°; Sdp.₇₆₀ 227°; $d_{15}^{15} 0.928°$; $n_D^{20} 1.44580$; V.-Z. 283 = 100 % Ester.

Phenyl-urethan: Weiße, glänzende Nadeln; Schmp. 114°.

α -Naphthyl-urethan: Weiße Nadeln; Schmp. 132°.

Vergleichende Versuche über Wasser-Abspaltung aus *l*-Menthol und *d*-Neo-menthol.

Zu einer Mischung von 20 g Ameisensäure (100%) und 1 g konz. Schwefelsäure wurden unter Kühlung 20 g *l*-Menthol gegeben. Dann wurde 5 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Ausbeute 23 g Rohformiat. $d_{15}^{15} 0.937$; $\alpha_D = -72.0°$; 1.5 g verbr. 16.45 ccm $n/2$ -KOH, entspr. 101.5 % Ester. Der Ester krystallisierte in der Eismaschine.

Der gleiche Versuch wurde mit *d*-Neo-menthol angestellt. Beim Zugabe des Neo-menthols wurde im Gegensatz zum obigen Versuch die Farbe der Säure-Mischung dunkel. Außerdem trat Trübung ein, was auf Wasser-Abspaltung und Terpen-Bildung schließen ließ. Ausbeute 12 g Rohformiat. $d_{15}^{15} 0.842$; $\alpha_D +7.0°$; 1.5 g verbr. nur 5.4 ccm $n/2$ -KOH, entspr. 33.3 % Ester.

	je 20 g	Zeitdauer in Stdn.		Roh- ester g	d_{15}^{15}	α_D (°)	Ester %
		Wasser- bad	Sieden				
1a	<i>l</i> -Menthol	5	—	24	0.9265	-70.10	94
1b	<i>d</i> -Neo-menthol	5	—	20	0.873	+17.5	42
2a	<i>l</i> -Menthol	15	—	23.5	0.927	-69	94
2b	<i>d</i> -Neo-menthol	15	—	20	0.872	+16.20	41
3a	<i>l</i> -Menthol	—	2	23	0.918	-63	82
3b	<i>d</i> -Neo-menthol	—	2	18	0.838	+ 5.50	18

¹⁸⁾ Hrn. Prof. R. Pickard, London, danken wir für die freundliche Überlassung eines Impf-Krystalles.

In der Tabelle auf S. 2304 sind mehrere Vergleichsversuche bei verschiedener Zeitdauer des Erhitzens zusammengestellt. An Stelle der Ameisensäure wurde Essigsäure verwandt¹⁹⁾.

Dasselbe Resultat von Versuch 3 wurde schon nach 5 Min. langem Sieden erhalten. Auch der Ersatz der Schwefelsäure durch Phosphorsäure führte keine erheblichen Unterschiede herbei. Die Einwirkung war etwas milder.

Trennung eines Gemisches von *l*-Menthylacetat und *d*-Neomenthylacetat durch teilweise Wasser-Abspaltung.

Je 25 g *l*-Menthylacetat und *d*-Neomenthylacetat wurden mit 50 g Eisessig, dem 2.5 g konz. Schwefelsäure zugesetzt waren, mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Das neutralisierte und mit Wasserdampf destillierte Reaktionsprodukt wurde durch Permanganat-Oxydation von ungesättigten Anteilen (Menthen) befreit und nochmals mit Eisessig-Schwefelsäure behandelt. Nach erneuter Reinigung mit kalter Permanganat-Lösung und Verseifung des zurückgebliebenen Esters entstand festes *l*-Menthol mit einer Drehung von -39° . Ausbeute ca. 70%, berechnet auf das angewandte *l*-Menthol.

	d_{15}	α_D ($^{\circ}$)	% Ester	Zeit des Erhitzens in Stdn.
Gleiche Teile <i>l</i> -Menthylacetat und <i>d</i> -Neomenthylacetat	0.9286	-15.80	100	2
Nach d. Erhitzen mit Eisessig-Schwefelsäure	0.895	-31.50	67	2
Nach Permanganat-Oxydation	0.9194	-41.50	80	2
Nach erneutem Kochen mit Eisessig-Schwefelsäure	0.902	-45.50	—	2
Nach Permanganat-Oxydation	0.915	-53	—	
Nach dem Verseifen	0.905	-39	—	

Der Versuch hat gezeigt, daß eine teilweise Trennung von *l*-Menthol und *d*-Neomenthol durch Wasser-Abspaltung möglich ist.

Einwirkung von PCl_5 auf *l*-Menthol und *d*-Neomenthol²⁰⁾.

Zu einer auf 0° abgekühlten Mischung von 60 g PCl_5 und 80 g niedrig siedendem Petroläther wurde allmählich eine Lösung von 45 g *l*-Menthol bzw. *d*-Neomenthol in 45 g Petroläther gegeben. Das Reaktionsprodukt wurde nach ca. 1 Stde. mehrmals mit kaltem Wasser kräftig ausgeschüttelt und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Wie aus den folgenden Konstanten hervorgeht, entstand aus *l*-Menthol zum großen Teil ein Chlorid, während *d*-Neomenthol hauptsächlich in Menthen übergegangen war:

¹⁹⁾ Versuche ohne Katalysator fielen ähnlich wie die Vavons aus. Beide Menthole lassen sich quantitativ mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat in der üblichen Weise acetylieren.

²⁰⁾ vergl. O. Wallach, A. 230, 231 [1885], und I. Kondakow, B. 28, 1618 [1895].

	d_{15}^{15}	α_D (°)	ccm <i>n</i> -Brom- Lösung pro 0.1 Mo.	% Menthen
aus <i>l</i> -Menthol	0.918	— 5.50	4.7	23
„ <i>d</i> -Neo-menthol	0.840	+32	15	75

Einwirkung von Thionylchlorid auf *d*-Neo-menthol und *l*-Menthol.

Zu einer Mischung von 39 g *d*-Neo-menthol und 40 g Dimethyl-anilin wurden allmählich unter Umschütteln und guter Kühlung 40 g Thionylchlorid gegeben. Nach mehrstdg. Stehenlassen wurde mit Wasser verdünnt. Es schied sich eine ölige, leicht bewegliche und nach Kohlenwasserstoff riechende Schicht ab, die nach dem Neutralwaschen im Vakuum fraktioniert destilliert wurde. Ca. 20 g siedeten bis 175°. Nach mehrmaligem Destillieren über Natrium zeigte das Menthen: Sdp.₇₆₀ 168—169°; d_{15}^{15} 0.818; $\alpha_D = +65.75^\circ$; $[\alpha]_D = +80.5^\circ$; n_D^{20} 1.45420. Die höhersiedenden Anteile des Reaktionsproduktes waren ein chlor-haltiges Öl mit d_{15} 0.920 und $\alpha_D = +20^\circ$.

Bemerkenswert ist die hohe Plusdrehung des Kohlenwasserstoffes. Ein annähernd so hoch drehendes Menthen wurde aus dem *d*-Neo-menthol nur mit Hilfe von Camphersäure als wasser-abspaltendes Mittel erhalten. Von J. Zellikow²¹⁾ und L. Tschugaeff²²⁾ wurden aus *l*-Menthol Menthene mit einer Plusdrehung von über 100° erhalten. Ein derartig hochdrehendes Menthen konnten wir aus *d*-Neo-menthol nicht gewinnen. Wir halten trotzdem unser Menthen für einheitlich, da infolge der leichten Wasser-Abspaltung aus *d*-Neo-menthol eine Verschiebung der Doppelbindung wenig zu befürchten ist. Außerdem bildet unser Menthen in fast quantitativer Ausbeute ein festes Nitrosochlorid vom Schmp. 127°.

Thionylchlorid und *l*-Menthol.

Es wurden genau die gleichen Versuchsbedingungen eingehalten, wie beim *d*-Neo-menthol angegeben. Ca. 90% des angewandten *l*-Menthols wurden jedoch unverändert wieder zurückgewonnen.

l-Menthon.

A) Aus *l*-Menthol: Reines *l*-Menthol, nach der Vorschrift von Beckmann²³⁾ oxydiert, ergab in fast quantitativer Ausbeute *l*-Menthon, das folgende Konstanten zeigte, nachdem geringe Mengen alkoholischer Bestandteile nach der Borat-Methode²⁴⁾ entfernt worden waren: Schmp. —7°; Sdp.₇₆₀ 210°; d_{15}^{15} 0.8972; $\alpha_D = -25.40^\circ$; n_D^{20} 1.45038. — Semicarbazon: Schmp. 184°. Oxim: Schmp. 58°.

B) Aus *d*-Neo-menthol: Oxydiert man *d*-Neo-menthol in genau der gleichen Weise, wie es Beckmann für das *l*-Menthol angegeben hat, so findet eine stürmische Reaktion statt. Durch gutes Kühlen muß dafür Sorge getragen werden, daß die Temperatur nicht über 40—50° steigt. Bei dem Oxydationsvorgang bildet sich keine feste Neo-menthol-Chromverbindung, wie dies beim *l*-Menthol der Fall ist.

²¹⁾ B. 37, 1374 [1904].

²²⁾ B. 32, 3332 [1899].

²³⁾ A. 250, 375 [1888].

²⁴⁾ vergl. S. 2302

Das rohe, mit Wasserdampf destillierte Menthon zeigte: d_{15}^{15} 0.898; $\alpha_D = -25.25^\circ$; A. V.-Z. 18.7 = 5.3% Neo-menthol. Rein von alkoholischen Bestandteilen läßt sich das Menthon durch Vakuum-Destillation über einer kleinen Menge Borsäure (ber. auf Triborat-ester) erhalten. Schmp. -7° ; Sdp.₇₆₀ 210°; d_{15}^{15} 0.8974; $\alpha_D = -25.55^\circ$; n_D^{20} 1.45034.

d-Iso-menthon.

50 g *d*-Iso-menthol²⁵⁾ (Schmp. 85°; Sdp.₇₆₀ 218°; $[\alpha]_D + 23.6^\circ$) in 20-proz. alkohol. Lösung wurden nach Beckmann oxydiert. Da in wenigen Minuten eine Temperatur von 60° erreicht war, wurde mit Eis gekühlt. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Rühren und Abkühlen des Reaktionsproduktes wurde das Iso-menthon in Äther aufgenommen und in Portionen zu 10 g schnell mit Wasserdampf destilliert. Wir erhielten so ein *d*-Iso-menthon mit $\alpha_D = +84^\circ$, dessen optische Drehung durch Entfernung geringer Mengen alkoholischer Anteile mittels Borsäure noch etwas erhöht werden konnte: Erstarr.-Pkt. ca. -35° ; Sdp.₇₆₀ 212°; d_{15}^{15} 0.9057; d_{20}^{15} 0.902; $\alpha_D + 85.10^\circ$; $[\alpha]_D^{100} + 95^\circ$; n_D^{20} 1.45302; M.-R. ber. 46.19, gef. 46.19. — Semicarbazon. Weiße glänzende Blättchen, Schmp. 164⁰20°; Oxim: Flüssig.

Die Schmelzpunkte einiger Derivate von *inakt.* Menthon und *inakt.* Iso-menthon wurden unlängst von J. Read und R. Cook²⁷⁾ beschrieben. Es ist jedoch nicht möglich, aus diesen Derivaten die reinen *inakt.* Menthone zu gewinnen, da beim Regenerieren immer Inversion eintritt.

366. Ernst Weitz und Heinz Werner Schwechten: Über den Ammonium-Charakter der Triarylamine. (VII. Mitteilung über freie Ammonium-Radikale.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 17. August 1926.)

Die in mehreren Untersuchungen¹⁾ erwiesene Identität (Valenz-Tautomerie) der sog. Dihydro-dipyridyle (I) mit den Dipyridonium-Radikalen²⁾ (II) ist von Weitz und Ludwig³⁾ damit erklärt worden, daß die an den Enden der konjugierten Kette der Kohlenstoff-Doppelbindungen auftretenden Rest-Affinitäten sich mit den Rest-Affinitäten der im 3-wertigen Zustande ja noch ungesättigten N-Atome absättigen und diese dadurch gleichsam 4-wertig, ammonium-artig, machen.

²⁵⁾ siehe E. Beckmann, B. 42, 846 [1909]. — Über die Darstellungsweise und Eigenschaften des *d*-Iso-menthols und seiner Derivate werden wir später berichten.

²⁶⁾ Beckmann, B. 42, 846 [1909], gibt den Schmp. zu 154° an.

²⁷⁾ Soc. 127, 2782 [1925].

¹⁾ Weitz und Mitarbeiter, B. 55, 395, 2864 [1922], 57, 153 [1924].

²⁾ Die bisher bekannten Ammoniumsalze und ihre Radikale möchten wir zur Unterscheidung von den in dieser Abhandlung beschriebenen neuartigen Aminium-Salzen in Zukunft — wie Hantzsch es schon lange tut — mit der Endung „onium“ bezeichnen.

³⁾ B. 55, 399 [1922].