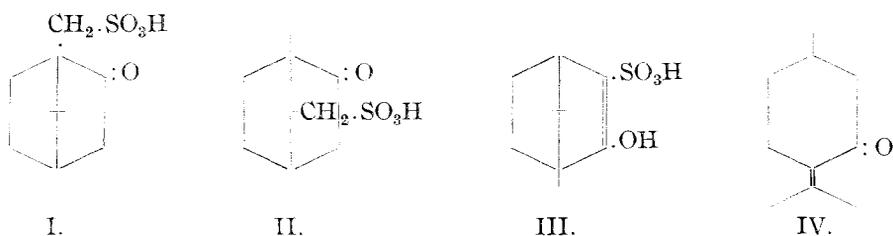


## 17. W. Treibs: Über Sulfonsäuren von Terpenen und Sesquiterpenen, I. Mittel.: Der Cyclo-pulegenol-sulfonsäure-ester und sein Übergang in Menthofuran.

(Aus Freiburg/Br. eingegangen am 12. Dezember 1936.)

Sulfonsäuren von hydroaromatischen Verbindungen sind hauptsächlich nach 3 Verfahren erhalten worden: 1) durch Anlagerung von  $\text{SO}_2$  (z. B. an Pulegon, Sabinol, Campherphoron, also an Verbindungen mit semicyclischer Doppelbindung; ferner an Citronello, Carvon, Isophoron); 2) durch Anlagerung von Natriumsulfit und Natriumbisulfit, wobei Salze von Hydrosulfonsäuren entstehen. Diese Addition kann normal, d. h. auf die gleiche Art wie bei den Aldehyden und einfachen Ketonen stattfinden, wobei nach Raschig<sup>1)</sup> das Metall in direkte Bindung an ein C-Atom tritt (z. B. beim Pulegon). Sie kann aber auch an einer Doppelbindung erfolgen (z. B. beim Carvon, Piperiton, Citral, Jonon); 3) durch Einwirkung von Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure, also analog der Sulfonierung aromatischer Verbindungen (z. B. beim Campher und seinen Derivaten). Die Beständigkeit all dieser Anlagerungs- und Substitutionsprodukte ist äußerst verschieden, und es sind wenig zuverlässige Angaben über ihren chemischen Bau vorhanden. Völlig geklärt sind die Camphersulfonsäuren. Während Schwefelsäure Sulfonierung an den Methylgruppen bewirkt (10-Camphersulfonsäure oder Reychlersche Säure (I)<sup>2)</sup> und  $\pi$ -Camphersulfonsäure<sup>3)</sup> (II), erfolgt durch Chlorsulfonsäure-ester Substitution am 6-Ring des Camphers<sup>4)</sup> (III).



Läßt man nach dem Vorgange Reychlers<sup>2)</sup> auf Pulegon (IV) ein kaltes Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäure-anhydrid wirken, so scheidet sich in fast quantitativer Ausbeute eine gut krystallisierte Sulfon-Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$  (V) unter Abspaltung von 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend folgender Reaktionsgleichung, aus:  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Bei einer normalen Sulfonierung wäre nur 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  abgespalten worden. Daß keine freie Sulfonsäure vorliegt, beweist die Unlöslichkeit des Körpers V in Wasser und kalten Alkalien. Heiße Laugen, heiße Salzsäure oder überhitzter Wasserdampf hydrolysieren ihn zu einer wasserlöslichen, beständigen Sulfonsäure. Die Sulfogruppe von V ist also einerseits direkt an ein C-Atom des Pulegons gebunden, andererseits unter dem wasserentziehenden Einfluß des Essigsäure-anhydrids cyclisch mit dem enolisierten Ketonsauerstoff

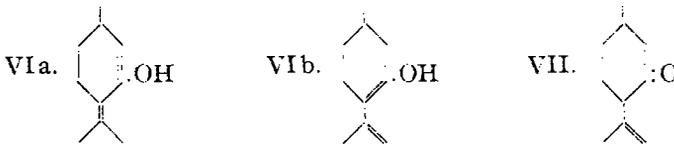
<sup>1)</sup> C. 1924 II, 1093.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] 19 [1898].

<sup>3)</sup> Kipping u. Pope, Journ. chem. Soc. London 63, 552 [1893].

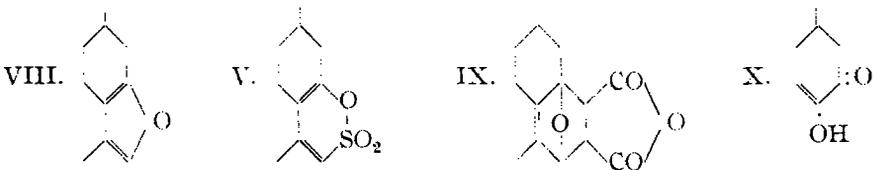
<sup>4)</sup> Frère-Jaque u. Moureu, Compt. rend. Acad. Sciences 183, 607 [1927].

verestert worden. Bei normaler Enolisierung müßte ein Derivat des Pulegenols VIa, das Grignard<sup>5)</sup> bei Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloid auf



Pulegon (IV) erhielt, entstanden sein. Das Auftreten von  $\beta$ -Methyl-adipinsäure  $C_7H_{12}O_4$  beim oxydativen Abbau des Cyclo-sulfonsäure-esters V läßt vermuten, daß das Sulfonierungsgemisch Verlagerung der semicyclischen Doppelbindung verursacht habe, und daß ein Derivat des Pulegenols (VIb), also des Enols des Isopulegons (VII) vorliege. Katalytische Hydrierung mittels kolloidaleu Palladiums führt unter Aufnahme von 2 Mol.  $H_2$  zu einer stark sauren, wasserlöslichen Flüssigkeit. Wahrscheinlich ist unter Lösung des Esterringes eine gesättigte Sulfonsäure entstanden.

Die noch unbekannte Haftstelle der Sulfogruppe wurde durch das bemerkenswerte Verhalten bei thermischer Behandlung festgelegt. Während das Sulfonsäure-Derivat V sich unter verminderten Druck fast unzersetzt destillieren läßt, geht es beim Erhitzen bei Atmosphärendruck unter Abgabe von 1 Äquivalent  $SO_2$  in einen flüssigen Körper  $C_{10}H_{14}O$  (VIII) über:  $C_{10}H_{14}O_3S = C_{10}H_{14}O + SO_2$ . Die thermische Zersetzung erfolgt fast quantitativ im Sinne vorstehender Reaktionsgleichung, wenn der Sulfonsäure-ester hierbei zwecks Vermeidung örtlicher Überhitzung mit wasserfreiem Zinkoxyd oder ähnlichen Füllkörpern gemischt wird. Die Beständigkeit des Spaltproduktes VII gegen metallisches Natrium deutet oxydische Natur an. Bei der Hydrierung werden 2 Doppelbindungen abgesättigt. Ihre konjugierte Lage wird durch ein krystallisiertes Addukt IX bewiesen, das mit Maleinsäure-anhydrid unter beträchtlicher Wärme-Entwicklung entsteht. Der Oxydsauerstoff und die 2 konjugierten Doppelbindungen müssen als Furanring vorliegen, da der Dampf von VIII einen mit HCl angefeuchteten Fichtenholzspan tiefrot färbt. Beim oxydativen Abbau mittels Permanganats wird  $\beta$ -Methyl-adipinsäure  $C_7H_{12}O_4$  erhalten. Auf Grund dieser Feststellungen kann für das thermische Zersetzungsprodukt des Sulfonsäure-esters nur die Formel VIII, für den Ester die Formel V in Frage kommen.



Das Addukt IX zeigt demnach den gleichen Aufbau wie der Körper, den Diels und Alder<sup>6)</sup> analog aus Furan und Maleinsäure-anhydrid erhalten haben. Während letzterer sich äußerst schnell zur Dihydro-Verbindung,

<sup>5)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **179**, 1573 [1924]; **182**, 422 [1926].

<sup>6)</sup> B. **62**, 554 [1929].

dem Nor-cantharidin, hydrieren läßt, nimmt IX nur sehr langsam 1 Mol Wasserstoff auf unter Übergang in das entsprechende Dihydrid.

Der gleiche chemische Bau wie VIII wurde durch Wienhaus<sup>7)</sup> einem von ihm Menthofuran benannten Bestandteil der Pfefferminzöle zuerteilt, der zuerst von Carles<sup>8)</sup> herausgearbeitet und als „Etheroxyde“ charakterisiert worden war. Die Tabelle gibt einen Vergleich der Konstanten des natürlichen und künstlichen Menthofurans:

Carles <sup>8)</sup> :	$d_{15}$ 0.965;	$n_D$ 1.4807;	$\alpha_D$ + 81°.
Treibs:	$d_{15}$ 0.972;	$n_D$ 1.4890;	$\alpha_D$ + 92°.

In den Pfefferminzölen verursacht das natürliche Menthofuran durch Autoxydation bei Gegenwart von Säuren eine charakteristische Blaufärbung<sup>9)</sup>, die auch beim synthetischen Menthofuran (VIII) unter den gleichen Bedingungen auftritt.

Bei der Oxydation seines „Etheroxydes“ mit Chromsäure erhielt Carles<sup>8)</sup> eine krystallisierte Säure vom Schmp. 185°, die gleichartig aus dem synthetischen Menthofuran dargestellt werden konnte. Auf Grund der Analysenformel  $C_7H_{10}O_2$  und ihrer Laugelöslichkeit dürfte dieser angeblichen Säure die Strukturformel X eines Oxyketons, d. h. also eines zur Hälfte enolisierten Diketons, zukommen. Sehr wahrscheinlich ist auch die von Wienhaus<sup>7)</sup> bei der Autoxydation des natürlichen Menthofurans festgestellte Säure vom gleichen Schmp. damit identisch.

Der Cyclo-pulegenol-sulfonsäure-ester (V) eignet sich ausgezeichnet zur Charakterisierung von Pulegon in Fraktionen von ätherischen Ölen. Wie zu erwarten, konnte auch das Isopulegon (VII) in den gleichen Sulfonsäure-ester V übergeführt werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Cyclo-pulegenol-sulfonsäure-ester $C_{10}H_{14}O_3S$ (V).

1 Mol. konz.  $SO_4H_2$  wird langsam unter Kühlung mit Eis-Kochsalz in 2 Mol. Essigsäure-anhydrid eingetragen. Unter Schütteln und fortgesetzter Kühlung läßt man 1 Mol. Pulegon (IV) oder eine pulegonhaltige Ölfraction hinzutropfen. Nach 4-stdg. Stehenlassen in der Kältemischung ist der größte Teil des Sulfonsäure-esters in sehr reiner Form auskrystallisiert. Der Rest wird durch langsamen Zusatz von Wasser fest abgeschieden, mit Wasser und wenig Methanol gewaschen und aus heißem Methanol umkrystallisiert. Der Ester schmilzt bei 85°.

2.906 mg Sbst.: 5.93 mg  $CO_2$ , 1.76 mg  $H_2O$ . — 3.905 mg Sbst.: 4.392 mg  $BaSO_4$ .  
 $C_{10}H_{14}O_3S$ . Ber. C 56.1, H 6.5, S 15.0.  
 Gef. „ 55.7, „ 6.7, „ 15.4.

Hydrierung: 10 g nehmen in Methanol-Lösung in Gegenwart von Pd-Katalysator insgesamt 2100 ccm (also 4 Äquiv.) Wasserstoff auf, wobei anfangs eine lauge-unlös. Flüssigkeit, später ein wasserlös., stark saures Produkt entsteht. Zunächst wird also eine Doppelbindung abgesättigt, dann bewirkt weitere H-Aufnahme Sprengung des Ester-Ringes.

Oxydation: 10 g wurden in 200 ccm Aceton, die 30 g Wasser enthielten, unter Wasserkühlung und Schütteln langsam mit 25 g feingepulvertem  $KMnO_4$

7) Angew. Chem. **47**, 415 [1934].

8) Ber. Schimmel **1930**, 65.

9) Guildemeister-Hoffmann: Die ätherischen Öle (2. Aufl.) III, S. 552.

(entspr. 5 Äquiv. Sauerstoff) oxydiert. Die auf die übliche Art herausgearbeiteten sauren Anteile schieden Krystalle aus, die nach Umkrystallisieren aus Essigester-Petroläther bei 89° schmolzen.

0.1013 g Sbst.: 0.1940 g CO<sub>2</sub>, 0.0697 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 52.5, H 7.5. Gef. C 52.25, H 7.7.

#### Menthofuran C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O (VIII).

Je 5 g Sulfonsäure-ester V werden mit je 5 g ZnO gemischt und solange erhitzt, bis kein Öl mehr übergeht. Die vereinigten Zersetzungsprodukte mehrerer Versuche werden mit Wasser und Lauge gewaschen; sie destillieren über Natrium bei 80°/18 mm. Wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit von cymolartigen, etwas muffigem Geruch:  $d_{15}^4$  0.972;  $n_D^{20}$  1.4890;  $\alpha_D^{20}$  +92°.

2.761 mg Sbst.: 8.13 mg CO<sub>2</sub>, 2.41 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 80.0, H 9.3. Gef. C 80.3, H 9.7.

Die essigsäure Lösung färbt sich an der Luft durch Autoxydation tiefblau. HCl oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bewirkt in der Wärme Verharzung. Erhitzen bei Atmosphärendruck wirkt ebenfalls polymerisierend.

Hydrierung: 5 g nahmen in Gegenwart von Pd-Mohr in 24 Stdn. 1500 ccm Wasserstoff auf, also 4 Äquiv. je Mol.

#### Anlagerungsprodukt von Maleinsäure-anhydrid an Menthofuran C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (IX).

4 g (1 Mol.) Maleinsäure-anhydrid werden in 15 ccm Benzol gelöst und 3 g (1 Mol.) Menthofuran (VIII) hinzugefügt. Unter schnell wieder verschwindender Gelbfärbung erfolgt Temperaturanstieg bis 50°. Beim Erkalten setzt Auskrystallisieren des Adduktes ein, das durch Zusatz von Petroläther vervollständigt wird. Die weißen Krystalle schmelzen nach Umlösen aus heißem Benzol bei 138°. Durch Erhitzen werden sie in die Ausgangskomponenten gespalten, wobei unter dem katalytischen Einfluß des Anhydrids das freiwerdende Menthofuran schnell verharzt. Auch heißer Eisessig bewirkt Dissoziation, die sich durch Blaufärbung der Lösung an der Luft zu erkennen gibt.

0.1035 g Sbst.: 0.2560 g CO<sub>2</sub>, 0.062 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 67.8, H 6.4. Gef. C 67.47, H 6.7.

Hydrierung: 5 g absorbieren in Aceton-Lösung mit Pd-Mohr als Katalysator 450 ccm Wasserstoff, also 2 Äquiv. je Mol.

#### Oxydation des Menthofurans VIII.

a) Mit Permanganat: 10 g Menthofuran wurden in 200 ccm Aceton-Lösung von 10% H<sub>2</sub>O-Gehalt langsam unter Wasserkühlung mit 35 g (entspr. 5 Gramm-Äquiv. Sauerstoff) feingepulvertem KMnO<sub>4</sub> versetzt. Zum Schlusse erfolgte die Oxydation sehr langsam. Das Reaktionsprodukt wurde wie üblich aufgearbeitet. Die ausgeätherten freien Säuren schieden Krystalle aus, die nach Umlösen aus Essigester-Petroläther bei 89° schmolzen und im Gemisch mit der durch oxydativen Abbau des Sulfonsäure-esters V erhaltenen  $\beta$ -Methyladipinsäure keine Schmelzpunktserniedrigung gaben.

b) Mit Chromsäure-anhydrid: 5 g Menthofuran, in 25 ccm Eisessig gelöst, wurden portionsweise unter Wasserkühlung mit einer Lösung von 5 g  $\text{CrO}_3$  (2 Äquiv.) in wenig Wasser und 10 ccm Eisessig versetzt und bis zum völligen Farbumschlag erwärmt. Das in Äther aufgenommene Oxydationsprodukt wurde mit wäßr. Lauge ausgezogen. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung schied sich ein fester Körper ab, der, aus heißem Methanol umgelöst, aus Chloroform-Benzin in quadratischen, glänzenden Blättchen kristallisierte; Schmp. 185—186°.

2.843 mg Subst.: 6.95 mg  $\text{CO}_2$ , 2.05 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Ber. C 66.7, H 7.9. Gef. C 66.7, H 8.1.

## 18. F. Krollpfeiffer und E. Braun: Über Kuppelungsprodukte von Diazoverbindungen mit Phenacyl-pyridiniumsalzen<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 16. Dezember 1936.)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Einwirkung von Alkalien auf  $\omega,\omega$ -disubstituierte Phenacyl-pyridiniumsalze, über die erst später berichtet werden soll, beschäftigen wir uns seit einiger Zeit mit den Kuppelungsprodukten von Diazoverbindungen und Phenacyl-pyridiniumsalzen. Wir hofften auf diese Weise aus  $\omega$ -Monoalkyl-phenacyl-pyridiniumsalzen, wenn es nicht wie beim Methyl-acetessigester<sup>2)</sup> unter den gleichen Verhältnissen zur Verdrängung des Acyl- oder im vorliegenden Falle auch des Pyridinium-Restes kommt,  $\omega,\omega$ -disubstituierte Phenacyl-pyridiniumsalze des Typs  $[\text{Ar}.\text{CO}.\text{C}(\text{R})(\text{N}_2\text{Ar}).\overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5]_x^-$  gewinnen zu können. Diese besitzen, da nach unseren Erfahrungen  $\omega,\omega$ -Dialkyl-phenacyl-pyridiniumhalogenide in reinem Zustande nur umständlich und mit mäßiger Ausbeute über die Pikrate zugänglich sind, besonderes Interesse. Bei ihnen und bei  $\omega,\omega$ -Dialkyl-phenacyl-pyridiniumsalzen ist nämlich Enolbetain-Bildung, wie sie der Erstgenannte mit A. Müller<sup>3)</sup> für das [2-Äthylmercapto-5-methyl-phenacyl]-pyridiniumbromid und unabhängig hiervon F. Kröhnke<sup>4)</sup> für eine ganze Anzahl von Aalkyl-cyclammoniumsalzen bei Einwirkung von Alkalien beobachtet hat, unmöglich. Während nun bei orientierenden Versuchen die Kuppelung von Diazoverbindungen mit  $\omega$ -Monoalkyl-phenacyl-pyridiniumsalzen nicht glatt und eindeutig in dem gewünschten Sinne verlief, führte sie bei Anwendung von Acylmethyl-pyridiniumsalzen in kürzester Zeit zu quantitativer Umsetzung. Aus diesen Kuppelungsprodukten erhielten wir analoge Pyridiniumbetaine und Umwandlungsprodukte, wie sie kürzlich P. W. Neber und Hans Wörner<sup>5)</sup> aus  $\alpha$ -Phenylhydrazonen des  $\alpha$ -Chlor-brenztraubensäurealdehyds und des  $\alpha$ -Chlor-glyoxylsäure-esters durch Umsetzung mit Pyridin gewonnen haben, was uns veranlaßt, das Wesentlichste unserer bisherigen Untersuchungsbefunde schon jetzt kurz bekannt zu geben, um uns die ungestörte Weiterbearbeitung der angeschnittenen Fragen zu sichern.

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteil., frühere Mitteil. über Phenacyl-pyridinium-Verbindungen: F. Krollpfeiffer u. A. Müller, B. **66**, 739 [1933]; **68**, 1169 [1935]; **69**, 2523 [1936].

<sup>2)</sup> Japp u. Klingemann, A. **247**, 218 [1888].

<sup>3)</sup> B. **66**, 740 [1933].

<sup>4)</sup> B. **68**, 1177 [1935].

<sup>5)</sup> A. **526**, 173 [1936].