

Unseres Wissens läßt sich die auf diese Weise vollständig beschriebene Struktur des Lithiumperoxyds auf keinen der bisher in der Literatur bekannten Strukturtypen zurückführen. Es ist aber wohl anzunehmen, daß dieselbe auch bei anderen Vertretern der normalen Alkaliperoxyde realisiert ist oder zum mindesten als Ausgangspunkt der hier noch offenen Struktur-Diskussionen dienen kann.

### 239. Harry Schmidt: Über *cis*- und *trans*-Sobrerol (optisch-aktives Pinolhydrat)

[Aus dem Laboratorium des VEB Schimmel, Miltitz bei Leipzig]  
(Eingegangen am 17. September 1953)

Die Reduktion von Carvonhydrat mit Aluminiumisopropylat führt zu einem Gemisch von *cis*- und *trans*-Sobrerol, das über die Benzoate getrennt werden konnte. Die Konfiguration der diastereomeren Sobrerole ergibt sich aus der Dehydratation zu den entsprechenden Carveolen, wobei dem natürlichen Sobrerol die *trans*-Konfiguration zukommt. Durch thermische Zersetzung der stereoisomeren Sobrerolaluminat wurde das bisher unbekannte, optisch aktive Pinol erhalten. — Es wird eine Erklärung zu den Racemisierungsvorgängen bei der Limonen-Autoxydation gegeben.

Zur weiteren Klärung der stereochemischen Verhältnisse in der Dihydrocarveol-Reihe<sup>1)</sup> wurde das Sobrerol (I) herangezogen, da dessen Hydrierungsprodukte mit den Dihydrocarveolhydraten strukturell identisch sind, so daß sich Rückschlüsse auf die Konfiguration der Dihydrocarveole ziehen lassen.

Das sich aus Pinen in feuchter Luft bildende, optisch aktive Sobrerol (I) vom Schmp. 149°<sup>2)</sup>, dessen Racemat mit dem von O. Wallach eingehend untersuchten Pinolhydrat (Schmp. 131°)<sup>3)</sup> identisch ist, kann infolge der beiden Asymmetriezentren am C<sup>2</sup>- und C<sup>4</sup>-Atom in 4 optisch aktiven *cis-trans*-isomeren Formen auftreten, die 2 Racemate bilden. Wie im folgenden näher bewiesen wird, gehören die natürlichen enantiomeren Sobrerole aus (+)- und (-)-Pinen zur *trans*-Reihe.

Über aktives *cis*-Sobrerol sind in der Literatur keine Angaben zu finden, jedoch ist das Racemat kürzlich von A. Blumann und R. Wood<sup>4)</sup> beschrieben worden. Es entstand nach Angabe der Verfasser bei der Hydratisierung von *cis*-Carveol (V), schmolz bei 107–108° und zeigte die auffällige Eigenschaft, sich nach einiger Zeit von selbst in *trans*-Sobrerol umzulagern.

Die Bildung beider *cis-trans*-isomeren Sobrerole konnte bei der Aluminiumisopropylat-Reduktion von Carvonhydrat (III) erwartet werden. Wir erhielten dabei aus aktivem Carvonhydrat ein Gemisch etwa gleicher Teile der stereoisomeren Glykole, aus dem das bei 149° schmelzende *trans*-Sobrerol (I)

<sup>1)</sup> H. Schmidt, Chem. Ber. **83**, 193 [1950].

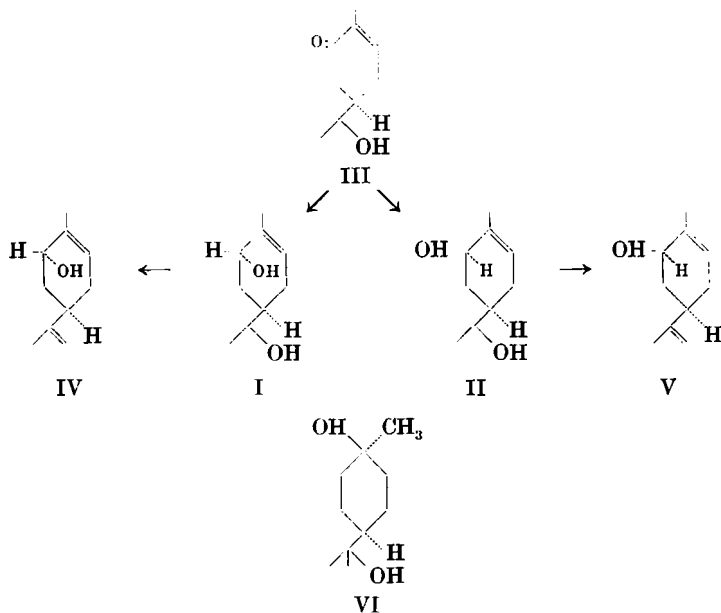
<sup>2)</sup> Sobrero, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **33**, 67 [1851]; Armstrong u. Pope, J. chem. Soc. [London] **59**, 315 [1891].

<sup>3)</sup> a) Liebigs Ann. Chem. **259**, 309 [1890], b) **291**, 342 [1896], c) **414**, 195 [1918].

<sup>4)</sup> J. chem. Soc. [London] **1952**, 4420.

leicht abgeschieden und durch Umkristallisieren aus Wasser oder Benzol völlig rein erhalten werden konnte. Die Isolierung des *cis*-Isomeren (II) bereitete jedoch infolge Mischkristallbildung erhebliche Schwierigkeiten. Versuche, durch Kristallisation, Chromatographie oder über feste Molekül-Verbindungen eine Trennung zu bewirken, führten nicht zum Ziel. Erfolgreich war schließlich der Weg über die Benzoate, da nur *trans*-Sobrerol ein festes Monobenzoat bildet, das durch Ausfrieren und Abschleudern von dem flüssigen *cis*-Sobrerolbenzoat, das entgegengesetzt dreht, abgetrennt werden kann. Letzteres liefert nach der Verseifung ein stark mit *cis*-Sobrerol angereichertes Produkt, aus dem sich durch fraktionierte Kristallisation reines *cis*-Sobrerol isolieren läßt.

Es kristallisiert aus Wasser oder Benzol in kleinen, weißen Nadeln (Schmp. 108 bis 108.5°<sup>5</sup>). Die Wasserlöslichkeit ist mit etwa 1:20 etwas größer als die des *trans*-Sobrerols (ca. 1:30). Auffälligerweise bildet das *cis*-Sobrerol kein Hydrat, was aus Analogiegründen zum hydratbildenden *cis*-1.8-Terpin (VI)<sup>6</sup> erwartet werden konnte und seine Isolierung



und Reinigung bedeutend erleichtert hätte. Die spezifische Drehung des *cis*-Sobrerols von 15–16° beträgt etwa den zehnten Teil der des *trans*-Sobrerols<sup>7</sup>), was prozentual dem Drehungsunterschied sehr nahe kommt, den wir in den konfiguratив verwandten diastereo-

<sup>5</sup>) Ob völlige Reinheit erreicht ist, muß dahingestellt bleiben, doch dürften die Schmelzpunkte des aktiven und racemischen *cis*-Sobrerols sehr nahe beieinander liegen.

<sup>6</sup>) Zur Bezeichnung *cis*- und *trans*-Terpin ist zu bemerken, daß sie sich auf die Raumlage sowohl der Hydroxyl- wie der Methylgruppe zur Oxy-isopropylgruppe beziehen kann. A. v. Baeyer nannte *cis*-Terpin die Verbindung mit *cis*-Lage der Oxy- und Oxy-isopropylgruppe, während man heute diese Verbindung besser mit *trans*-Terpin bezeichnen würde, ausgehend von der *trans*-Stellung der Alkyle. Vergl. hierzu: R. Barton, *Perfum. essent.* Oil Rec. 41, 81 [1950]; C. 1952, 1828.

<sup>7</sup>) Die relativ niedrige Drehung des *cis*-Sobrerols wurde von A. Mills, *J. chem. Soc. [London] 1952, 4981*, in einer Betrachtung über molekulare Drehungsunterschiede vorausgesagt.

meren Carveolen antreffen, wobei in beiden Fällen die Drehungsrichtung die gleiche bleibt. Das Präparat war völlig beständig und zeigte keine Neigung, sich von selbst umzulagern.

An Sobrerol-Derivaten wurden bisher nur das Diacetat<sup>8)</sup> und das Dibromid<sup>2b)</sup> des Wallachschen Pinolhydrats beschrieben. Wir stellten die aktiven Diacetate vom *cis*- und *trans*-Sobrerol durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin dar, wobei die Umsetzungstemperatur möglichst niedrig gehalten werden mußte, um Racemisierung zu vermeiden. Beim Phthalisieren und Benzoylieren in Pyridin-Lösung bildeten sich die Mono-Ester, indem nur die sekundäre Oxygruppe verestert wurde. Kristallisiert wurden jedoch nur die Ester des *trans*-Sobrerols erhalten. Die Dibromide des aktiven *cis*- und *trans*-Sobrerols kristallisierten im Gegensatz zu ihren Racematen nicht.

Die Oxydation der aktiven stereoisomeren Sobrerole führt zu weitgehend racemisiertem Carvonhydrat.

Durch Aluminiumisopropylat-Reduktion von (+)- und (-)-Carvonhydrat wurden weiter die *cis*- und *trans*-Sobrerole der *d*- und *l*-Reihe und durch Mischen der aktiven Komponenten die Racemate hergestellt, deren Eigenschaften die folgende Tafel zeigt.

Tafel. Eigenschaften von *cis*- und *trans*-Sobrerol

	Schmp.	Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$	Benzoat Schmp.	Phthalat Schmp.	Dibromid Schmp.
(+)- <i>trans</i> -Sobrerol	148–149°	+150°	117–118° $[\alpha]_D+212^0$	124–125° $[\alpha]_D+112^0$	fl.
(-)- <i>trans</i> -Sobrerol	148–149°	-150°	—	—	—
(±)- <i>trans</i> -Sobrerol	131–131.5°	±0°	93–94°	143–144°	131–132°
(+)- <i>cis</i> -Sobrerol	108–108.5°	+15.5°	fl. $[\alpha]_D-25^0$	fl. $[\alpha]_D-12^0$	—
(-)- <i>cis</i> -Sobrerol	106–108°	-16°	fl.	—	—
(±)- <i>cis</i> -Sobrerol	105–106°	±0°	—	—	124–125°*)

\*) Nach Privatmitteilung von Herrn A. Blumann.

Die Raumlage der Oxy- und Oxy-isopropylgruppe in den diastereomeren Sobrerolen ergibt sich aus den konfigurativen Beziehungen zum *cis*- und *trans*-Carveol. Durch thermische Zersetzung der Sobrerol-diacetate gelingt die Dehydratation zu den Carveolen, wobei unter Abspaltung der tertiären Acetoxygruppe aus dem bei 149° schmelzenden Sobrerol nach Verseifen des zweiten Acetyls *trans*-Carveol und aus dem bei 108° schmelzenden stereoisomeren Sobrerol *cis*-Carveol entstehen<sup>9)</sup>. Die Carveole sind optisch aktiv, wenn von voll aktiven Diacetaten ausgegangen und die Zersetzung unter vermindertem Druck vorgenommen wird, sind jedoch immer teilweise racemisiert<sup>10)</sup>. Versuche, die freie tertiäre Oxygruppe des Sobrerol-monobenzoates mit Kaliumhydrogensulfat, Oxalsäure oder thermisch als Wasser abzuspalten, führten nicht zur Bildung von Carveol-benzoat.

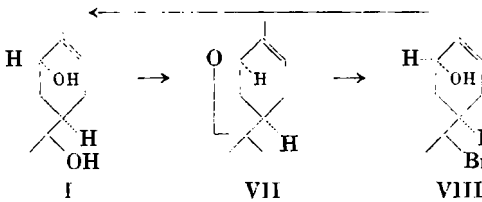
<sup>8)</sup> J. Ginsberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 1197 [1897].

<sup>9)</sup> G. Wagner, Ber. dtsch. chem. Ges. **32** 2068 [1899], spricht dem Pinen-Autoxydationsprodukt Sobrerol ohne nähere Begründung die *cis*-Konfiguration zu.

<sup>10)</sup> A. Blumann u. R. Wood, l. c.<sup>4)</sup>, erhielten aus acetyliertem aktivem *trans*-Sobrerol (ohne Vermerk der Drehung) bei der Destillation unter Atmosphärendruck nur inakt. *trans*-Carveol.

Als weiteren Beweis für das Vorliegen der *trans*-Form in dem bei 149° schmelzenden Sobrerol kann man die konfigurative Beziehung ansehen, die zum Neo-dihydrocarveol besteht<sup>11)</sup>, in dessen Hydrat es beim Hydrieren übergeht<sup>12)</sup>. Gleichfalls für das Vorliegen der *trans*-Form spricht die größere Verseifungsgeschwindigkeit des festen Benzoats aus dem hochschmelzenden Sobrerol gegenüber der des flüssigen Benzoats aus dem stereoisomeren Sobrerol.

*cis*- und *trans*-Sobrerol spalten unter der Einwirkung von Säuren äußerst leicht innermolekular Wasser ab unter Bildung des ungesättigten Oxys Pinol (VII), das sich mit Bromwasserstoff über die Verbindung VIII wieder zum Pinolhydrat (I) hydratisieren läßt<sup>3)</sup>. Auffälligerweise führt die durch



H-Ionen katalysierte Wasserabspaltung immer zu inaktivem Pinol, obwohl im Pinolmolekül 2 asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind und das Asymmetriezentrum am C<sub>4</sub>-Atom bei der Dehydratation anscheinend überhaupt nicht berührt wird.

Eine Parallele zu dieser Racemisierungserscheinung finden wir beim Carveol, dessen aktive *cis*- und *trans*-Formen sich nach A. Blumann und R. Wood<sup>4)</sup> beim Hydratisieren ebenfalls racemisieren und inaktives *cis*- und *trans*-Carveol bilden. Auch die Autoxydation von aktivem Limonen führt zu inaktivem Carveol, Carvon<sup>12)</sup> und Sobrerol<sup>4)</sup>. Ebenfalls inaktiv sind die Autoxydationsprodukte Carvotan-acetol und Carvotan-aceton aus aktivem Δ<sub>1</sub>-Menthen<sup>13)</sup>. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte in dem gemeinsamen strukturellen Typ liegen, den die 3 Alkohole Sobrerol, Carveol und Carvotan-acetol in bezug auf die Lage von Oxygruppe, Methylgruppe und Doppelbindung aufweisen, die der eines substituierten Allylalkohols entspricht. Da substituierte Allylalkohole leicht unter Bildung eines Kations umgelagert werden, wie wir es am Beispiel des Linalools und Geraniols kennen<sup>14)</sup>, erscheint es möglich, daß die angeführten Terpenalkohole durch die bei der Autoxydation auftretenden Säuren eine ähnliche Umlagerung erleiden, wobei die Doppelbindung und die Oxygruppe ihre Plätze wechseln. Dies muß zwangsläufig zur Inaktivierung führen, da eine symmetrische Zwischenstufe des Moleküls durchlaufen wird.

Die Annahme eines inaktiven, mesomeren Kations mit positiver Ladung am C<sup>2</sup>-Atom beim Racemisierungsvorgang obiger Terpenalkohole wird besonders dadurch gestützt, daß sich die Autoxydationsprodukte des Sylvestrens<sup>15)</sup> nicht racemisieren, da infolge der *meta*-Stellung der optisch aktiven C-Atome eine Symmetrie beim Übergangszustand des Kations nicht eintreten kann.

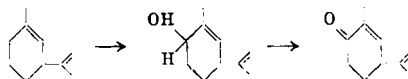
Der Chemismus der Abspaltungsreaktion bei den diastereomeren Sobrerolen ändert sich, wenn nicht die Ester, sondern die Aluminate thermisch zersetzt werden. Hierbei entsteht aktives Pinol (VII), da offenbar keine Ioni-

<sup>11)</sup> Über die Hydrierungsprodukte von *cis*- und *trans*-Sobrerol wird in einer folgenden Arbeit berichtet. <sup>12)</sup> A. Blumann u. O. Zeitschel, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 2624 [1914].

<sup>13)</sup> Nach eigenen Versuchen.

<sup>14)</sup> G. Young u. D. Webb, J. Amer. chem. Soc. 73, 780 [1951]; L. N. Owen, Perfum. essent. Oil Rec. 41, 4 [1950]; C. 1951 I, 465.

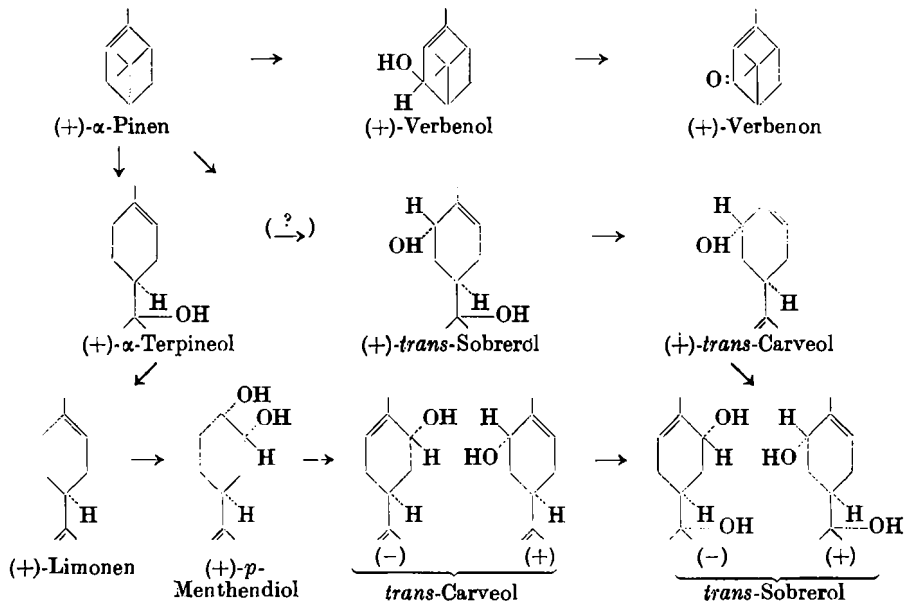
<sup>15)</sup> H. Schmidt, Dissertat. Göttingen, 1925, S. 32. Aus (+)-Sylvestren wurde ein Sylvecarvon mit  $[\alpha]_D +86^\circ$  (homogen) erhalten:



sierung eintritt. Das bisher nicht beschriebene aktive Pinol zeigt entgegengesetzte Drehungsrichtung wie die zugehörigen Sobrerole. Es weist 2 Asymmetriezentren auf, kommt aber nur in einer sterischen Form vor, die sich vom *cis*-Sobrerol ableitet. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie beim 1.8-Cineol (Eucalyptol), das, obgleich dem 1.8-Terpin entsprechend, ebenfalls nur in einer Form bekannt ist. In beiden Fällen kann der Brückenschlag zum Oxydring nur in *cis*-Stellung erfolgt sein, da sterische Spannungen die *trans*-Lage verhindern.

Unklar bleibt im Lichte der vorstehenden Betrachtungsweise der Reaktionsverlauf bei der Bildung des natürlichen, aktiven Sobrerols aus Pinen<sup>16)</sup>. Die Annahme von Carveol-Zwischenstufen scheidet aus, da sonst inaktives Sobrerol zu erwarten wäre, wie wir es unter den Limonen-Autoxydationsprodukten antreffen. (+)-Pinen und (+)-Sobrerol stehen jedoch mit (+)- $\alpha$ -Terpineol in genetischem Zusammenhang, was vermuten läßt, daß sich das natürliche Sobrerol über die Zwischenstufe des  $\alpha$ -Terpineols bildet, zumal Oxydationsversuche mit Sauerstoff und Osmiumtetroxyd beim inakt. - $\alpha$ -Terpineol zum Carvonhydrat geführt haben<sup>17)</sup>.

Zusammenfassend ergibt sich, vom Pinen ausgehend, folgendes Bild der konfigurativen Beziehungen, wobei wir der von Hückel<sup>18)</sup> für die Terpenchemie getroffenen Konvention folgen:



<sup>16)</sup> Von den bei der Behandlung von Limonen mit feuchter Luft entstehenden Produkten ist nur das *p*-Menthen-(8.9)-diol-(1.2) optisch aktiv, dessen Oxygruppen sich in *cis*-Lage zu den Alkylgruppen befinden (vergl. H. Schmidt, Chem. Ber. 82, 11 [1949], und A. Blumann u. R. Wood<sup>4)</sup>). Sieht man das *p*-Menthendiol nach Simonsen („The Terpenes“, 2. Aufl. Bd. 1, 154) als primäres Oxydationsprodukt an, so führt die Abspaltung von 1 Mol. Wasser am C<sup>1</sup>-Atom formal zum (-)-*trans*-Carveol, das sich jedoch racemisiert. <sup>17)</sup> H. Schmidt, Dissertat. Göttingen, 1925, S. 45.

<sup>18)</sup> W. Hückel, J. prakt. Chem. 157, 225 [1941].

## Beschreibung der Versuche

Alle optischen Drehungen wurden, soweit nicht anders angegeben, in Äthanol-Lösung (1 g in 10 ccm) bei 20° im 1-dm-Rohr bestimmt.

## Darstellung von Carvonhydrat

Carvonhydrat wurde nach H. Rupe und P. Schlochoff<sup>19)</sup> durch Hydratisieren von Carvon mit Schwefelsäure hergestellt. Die Hydratisierung von carvonhydroxylsulfonsaurem Natrium nach E. Knoevenagel und A. Samel<sup>20)</sup> gab schlechtere Ausbeuten.

(+)-Carvonhydrat: 1000 g Carvon aus Kümmelöl,  $d_{15}^4$  0.964,  $\alpha_D +59.5^0$  (homogen), 98% Keton (Hydroxylamin-Methode) wurden in Ansätzen zu je 200 g mit der 10fachen Menge 40-proz. Schwefelsäure 70 Stdn. ohne Unterbrechung bei 0 bis  $-10^0$  gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde unter guter Kühlung mit 50-proz. Kalilauge neutralisiert und der Ansatz mit der 3fachen Menge Wasser verdünnt, um ausgefallenes Kaliumsulfat in Lösung zu bringen. Die Wässer wurden 3 mal mit Benzol ausgeschüttelt und dem Extrakt nach Abdestillieren des Benzols (ca. 40 g) Carvacrol durch Ausschütteln mit 3-proz. Natronlauge entzogen. Nach dem Neutralwaschen wurde das rohe Carvonhydrat i. Vak. über eine hohe Kolonne fraktioniert destilliert. Die bei 11 Torr von 135° an übergegangenen Anteile wurden ausgefrenen und dann geschleudert. Das in der Schleuder verbliebene Carvonhydrat (ca. 350 g) war praktisch rein und änderte seine Konstanten beim Umkristallisieren aus Petroläther nur unbedeutend. Schmp. 41–42°,  $d_{20}^4$  1.0430,  $[\alpha]_D$ : +41.5 bis +43°,  $n_D^{20}$  1.5068, Ketongehalt 99.9% (Hydroxylamin-Methode).

Aus dem flüssigen Schleuderöl wurden durch weiteres Fraktionieren noch 100 bis 150 g Carvonhydrat abgeschieden und bei Verwendung des wiedergewonnenen Carvons zu neuen Ansätzen eine Gesamtausbeute an reinem Carvonhydrat von 55–60% erzielt.

Semicarbazon: Schmp. 175–176°; Oxim: Schmp. 114° (in Übereinstimmung mit Rupe und Schlochoff<sup>19)</sup>). Bei der Hydrolyse des Semicarbazons läßt sich das Carvonhydrat nur unvollkommen regenerieren.

(–)-Carvonhydrat: 100 g Carvon aus Krauseminzöl<sup>21)</sup>,  $d_{15}^4$  0.9642,  $\alpha_D -59.6^0$  (homogen), 99% Keton, wurden in gleicher Weise, wie vorher beschrieben, auf Carvonhydrat verarbeitet. Schmp. 40–41°,  $[\alpha]_D$ :  $-43^0$ .

Darstellung von *cis*- und *trans*-Sobrerol

(+)-*cis* und (+)-*trans*-Sobrerol aus (+)-Carvonhydrat durch Reduktion mit Aluminiumisopropylat: 200 g reines (+)-Carvonhydrat wurden mit 200 g Aluminiumisopropylat und 200 ccm absol. Isopropylalkohol 24 Stdn. im 2-l-Kolben mit 40 cm hohem Aufsatz so erhitzt, daß stündlich etwa 20 ccm Isopropylalkohol-Aceton-Gemisch abdestillierten. Während der Reaktion ließ man laufend etwa 300 ccm frischen Isopropylalkohol zutropfen. Das Destillat enthielt 60 g nach der Hydroxylamin-Methode bestimmtes Aceton (Theorie 69 g). Nach beendeter Reduktion wurde der Isopropylalkohol abdestilliert, der Kolbeninhalt mit 1 l schwach alkalischen Wassers versetzt und 45 Min. auf dem Dampfbad erwärmt. Der wäßrige Inhalt wurde in einen 4-l-Kolben umgefüllt und so lange mit Dampf destilliert, bis kein Pinol mehr überging. Nach 1 Tag wurde vom Aluminiumhydroxyd-Schlamm auf einer Glasfritte abgesaugt und der Rückstand im Soxhlet mit Äther extrahiert. Die Wässer wurden i. Vak. bis auf etwa 1 l eingengt. Beim Abkühlen schieden sich Kristalle aus, die nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Benzol sich als reines *trans*-Sobrerol vom Schmp. 149° und  $[\alpha]_D$ : +150° erwiesen. Die wäßrigen Mutterlaugen wurden weitgehend eingedampft, wobei das flüssige, später fest werdende rohe *cis*-Sobrerol zurückblieb, das neben *trans*-Sobrerol noch ca. 20% unumgesetztes Carvonhydrat enthielt. Erhalten wurden: 7.5 g Pinol, 30 g *trans*-Sobrerol, 135 g *cis*- und *trans*-Sobrerol-Gemisch, 15 g Ätherextrakt.

<sup>19)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 1719 [1905].

<sup>20)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 677 [1906].

<sup>21)</sup> Für Überlassung des (–)-Carvons danke ich Herrn Dr. Blumann und der Plaimer Limited in Perth, West-Australien, bestens.

Isolierung von (+)-*cis*-Sobrerol über das Benzoat: Der Ätherextrakt und das Sobrerolgemisch wurden vereinigt (150 g) und i. Vak. destilliert. Nach Wegnahme eines Vorlaufs gingen bei 160°/12 Torr 130 g eines farblosen, viskosen Öls über, das allmählich zu einer glasigen Masse erstarrte. Da das Destillat noch 15% Carvonhydrat enthielt, wurde es aus 90 g Benzol umkristallisiert, wobei 105 g Kristalle vom Schmp. 90–92° erhalten wurden, die eine spezif. Drehung von +46° zeigten. Carvonhydratgehalt 2.3%.

Benzoylierung: 100 g rohes *cis*-Sobrerol (Schmp. 90–92°) wurden mit 200 g Pyridin reinst und 85 g Benzoylchlorid mehrere Tage stehengelassen und anschließend 2 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde in Eiswasser-Schwefelsäure gegossen, in Äther aufgenommen und Ätherlösung mit 10-proz. Salzsäure pyridinfrei und dann mit Sodalösung neutral gewaschen. Nach Abdestillieren des Äthers wurden 145 g rohes Benzoat als gelbliches viskoses Öl erhalten, das nach wochenlangem Stehenlassen im Eisschrank Kristalle von *trans*-Sobrerol-benzoat absetzte, deren Abtrennung aus der zähen Masse über die Nutsche mehrere Tage dauerte. Das flüssige Benzoat (ca. 100 g) wurde alkoholisch verseift und nach Abdestillieren des Alkohols der wäßrige Kolbenrückstand zur Trockne eingedampft und mit Äther im Soxhlet extrahiert. Erhalten wurden 45 g rohes *cis*-Sobrerol, das nach 5maligem Kristallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Schmp. 108–108.5°;  $[\alpha]_D: +15.5^\circ$ .

$C_{10}H_{18}O_2$  (170.2) Ber. C 70.54 H 10.67 Gef. C 70.80 H 10.46

(–)-*cis* und (–)-*trans*-Sobrerol aus (–)-Carvonhydrat: (–)-Carvonhydrat in gleicher Weise wie (+)-Carvonhydrat verarbeitet führte zu den antimeren Sobrerolen mit folgenden Daten:

(–)-*cis*-Sobrerol: Schmp. 106–108°;  $[\alpha]_D: -16^\circ$ ,

(–)-*trans*-Sobrerol: Schmp. 148–149°;  $[\alpha]_D: -150^\circ$ .

Racemate von *cis*- und *trans*-Sobrerol: Die durch Mischen gleicher Mengen optischer Antipoden der entsprechenden Sobrerole entstandenen Racemate zeigten folgende Schmelzpunkte:

(+, –)-*trans*-Sobrerol: Schmp. 131–131.5°,

(+, –)-*cis*-Sobrerol: Schmp. 105–106°.

#### Derivate von *cis*- und *trans*-Sobrerol

(+)-*trans*-Sobrerol-benzoat: Eine Mischung von 3 g (+)-*trans*-Sobrerol, 2.5 g Benzoylchlorid, 9 g Pyridin wurde mehrere Tage stehengelassen, dann 2 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Aus 60-proz. Methanol weiße Prismen vom Schmp. 117–118°;  $[\alpha]_D: +212^\circ$ . Der Analyse nach lag das Monobenzoat vor.

$C_{17}H_{22}O_3$  (274.2) Ber. C 74.42 H 8.09 Gef. C 74.23 H 8.20

(+)-*cis*-Sobrerol-benzoat: Flüssig,  $[\alpha]_D: -25^\circ$ .

(+, –)-*trans*-Sobrerol-benzoat: Aus 60-proz. Methanol weiße Prismen vom Schmp. 93–94°.

(+)-*trans*-Sobrerol-phthalat: 5 g (+)-*trans*-Sobrerol, 5 g Benzol, 5 g Phthalsäure-anhydrid, 22 g Pyridin wurden 10 Stdn. auf 80–100° erhitzt. Reaktionsprodukt wie üblich aufgearbeitet. Aus 60-proz. Methanol weiße Nadeln vom Schmp. 123–124°;  $[\alpha]_D: +112^\circ$ . Die Verseifung gab unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Die Analyse stimmte auf das saure Monophthalat.

$C_{18}H_{22}O_5$  (318.3) Ber. C 67.89 H 6.96 Gef. C 67.85 H 7.07

(+)-*cis*-Sobrerol-phthalat: Flüssig;  $[\alpha]_D: -12^\circ$ .

(+, –)-*trans*-Sobrerol-phthalat: Aus 60-proz. Methanol weiße Nadeln vom Schmp. 142.5–143.5°.

(+)-*trans*-Sobrerol-diacetat: 15 g (+)-*trans*-Sobrerol, 36 g Essigsäureanhydrid, 36 g Pyridin wurden 240 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen, dann in Äther aufgenommen, mit Wasser säurefrei und dann pyridinfrei gewaschen. Erhalten 12 g vakuumdestilliertes öliges Diacetat mit Vers.-Zahl 394,  $\alpha_D: +120^\circ$  (homogen). Die Verseifung gab unverändertes Ausgangsmaterial zurück.

(+)-*cis*-Sobrerol-diacetat: In gleicher Weise wie *trans*-Sobrerol-diacetat hergestellt.  $\alpha_D: +16^\circ$  (homogen), Vers.-Z. 386.

### Thermische Spaltung von *cis*- und *trans*-Sobrerol-diacetat

(+)-*trans*-Carveol<sup>11</sup>) aus (+)-*trans*-Sobrerol-diacetat: 15 g (+)-*trans*-Sobrerol-diacetat ( $\alpha_D$ : +120°) wurden bei ca. 200 Torr tropfenweise destilliert. Das essigsäure Destillat (V.-Z. 200) wurde alkoholisch verseift und mit Dampf destilliert. Erhalten wurden 5 g Öl, das nach Reinigung über das Dinitrobenzoat den typischen, naphthalinartigen Geruch des *trans*-Carveols aufwies.  $d_{15}$  0.952,  $\alpha_D$ : +91.5° (homogen),  $n_D^{20}$  1.4954.

Dinitrobenzoat: Schmp. 111–114°,  $[\alpha]_D$ : +110° (1 g in 10 ccm Chloroform).

(+)-*cis*-Carveol<sup>22</sup>) aus (+)-*cis*-Sobrerol-diacetat: 15 g rohes (+)-*cis*-Sobrerol-diacetat ergaben, in gleicher Weise wie die *trans*-Verbindung behandelt, 5 g Öl, dessen Konstanten und kümmelartiger Geruch *cis*-Carveol anzeigte.  $d_{15}$  0.955,  $\alpha_D$  +13.5° (homogen),  $n_D^{20}$  1.4962.

Dinitrobenzoat: Schmp. 88–89°.

### Oxydation von *cis*- und *trans*-Sobrerol zum Carvonhydrat

Je 5 g (+)-*cis* und (+)-*trans*-Sobrerol wurden in Eisessig mit Chromtrioxyd oxydiert, wobei je 4 g Oxydationsprodukte mit einem Ketongehalt von 70% erhalten wurden. Das Semicarbazon schmolz in beiden Fällen bei 166–168° und zeigte  $[\alpha]_D$ : +10°, war also weitgehend racemisiert, da das Semicarbazon von optisch reinem (+)-Carvonhydrat eine Drehung von +112° aufweist.

### Verseifungsgeschwindigkeit der Sobrerol-benzoate

Je 5 g *cis*- und *trans*-Sobrerol-benzoat wurden mit 10 ccm  $n/2$  alkohol. Kalilauge bei Zimmertemperatur a) 1 Stde., b) 3 Stdn. stehengelassen. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tafel:

Benzoat von	Verbrauch $n/2$ KOH	Esterzahl	% verseift
a) <i>trans</i> -Sobrerol .....	1.6 ccm	89.6	43.6
<i>cis</i> -Sobrerol .....	0.9 „	50.4	24.6
b) <i>trans</i> -Sobrerol .....	3.3 ccm	184.8	89.9
<i>cis</i> -Sobrerol .....	2.4 „	134.4	65.6

### Aktives Pinol

Das bei der Aluminiumisopropylat-Reduktion von (+)-Carvonhydrat nach Abdestillieren des Isopropylalkohols zurückgebliebene Sobrerolaluminat-Gemisch wurde mit wenig Wasser und etwas Natronlauge versetzt und auf dem Dampfbad kräftig erhitzt. Es schied sich ein nach Pinol riechendes Öl ab, das aus der Reaktionsmasse mit Dampf abgeblasen wurde. Das rohe Destillat zeigte zwischen –20 und –30° liegende Drehwerte (homogen) und nach der Destillation über metall. Natrium folg. Daten:

Sdp.<sub>760</sub> 185–186°;  $d_{15}$  0.9467,  $\alpha_D$ : –22.5° (homogen);  $n_D^{20}$  1.4694.

$C_{10}H_{16}O$  (152.2) Ber. C 78.88 H 10.60 Gef. C 78.74 H 10.45

Die Destillationsnachläufe rochen terpineolartig.

<sup>22</sup>) Vergl. R. Johnston u. J. Read, J. chem. Soc. [London] 1934, 234.