

Die Hydrierung von 6.8 g des Terpens in 15 ccm Eisessig mit Platinschwarz als Katalysator ergab 5.0 g *p*-Menthan. Sdp.₇₆₀ 171°; d_{20} 0.799; n_D^{20} 1.43770.

Tetrahydro-menthofuran aus Isopulegol (V): 154 g *Isopulegol* (d_{20} 0.914; n_D^{20} 1.47349; α_D : -3.92°) in 154 g Eisessig wurden mit 160 g *Brom* in 100 ccm Eisessig behandelt. 157 g des entstandenen *Isopulegoldibromids* kochten wir mit 750 ccm 2*n* alkohol. Kalilauge (50 % Überschuß) 32 Stdn. am Rückflußkühler. Nach Wasserdampfdestillation, Ausäthern der Destillationswässer und mehrmaligem Destillieren über Natrium erhielten wir *Dihydro-menthofuran* vom Sdp.₇₀ 201–202°, d_{20} 0.932; n_D^{20} 1.47001. Dieses konnte mit Platinkatalysator auf Kieselgel zum *Tetrahydro-menthofuran* mit den Eigenschaften: Sdp.₇₆₀ 204–205°; Schmp. -61° ; d_{20} 0.930; n_D^{20} 1.46255; α_D : $\pm 0^\circ$, hydriert werden.

Menthofuran (IV) aus Isopulegol: Zu 15.4 g ($1/10$ Mol) *Isopulegol* gaben wir unter dauerndem Umrühren tropfenweise eine Lösung von 22 g Kaliumdichromat in 90 ccm Wasser und 30 g konz. Schwefelsäure, so daß die Temperatur nicht über 50° stieg. Das entstandene *Isopulegon* (10.5 g) destillierten wir mit Wasserdampf, lösten es in 200 ccm Alkohol und versetzten es bei -10° unter Rühren mit 12 g *Brom*. Das *Isopulegondibromid* behandelten wir mit 25 g Silberoxyd, aufgeschlämmt in 500 ccm Wasser. Nach 96 Stdn. erhielten wir 2.5 g flüchtiges Öl, das in essigsaurer Lösung beim Schütteln mit Luft Blaufärbung zeigte. Analyse und physikalische Eigenschaften sprachen ebenfalls dafür, daß *Menthofuran* vorlag. Sdp.₇₆₀ 196°; Schmp. -17° ; d_{20} 0.960; n_D^{20} 1.48100.

HEINRICH WIENHAUS und HANS GÜNTER DÄSSLER

Über Menthofuran und seine Autoxydation

Aus dem Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung der Technischen Hochschule Dresden

(Eingegangen am 9. September 1957)

Menthofuran wird an der Quecksilbertropfelektrode nicht reduziert. Während der Autoxydation läßt sich polarographisch eine Peroxydstufe beobachten. Die Konzentration des als Endprodukt der Autoxydation auftretenden Hydroxylactons kann polarographisch bestimmt werden. Menthofuran gibt mit Chinon ein kristallisiertes Addukt, die Addukte mit Acrolein und Crotonaldehyd sind flüssig.

Bekanntlich kann man die Pfefferminzöle aus *Mentha piperita* L. von solchen ostasiatischer Herkunft durch eine Farbreaktion (Blaufärbung in Eisessig beim Aufbewahren an der Luft) unterscheiden, die durch das in geringer Menge in diesen Ölen vorkommende Menthofuran (I) hervorgerufen wird.

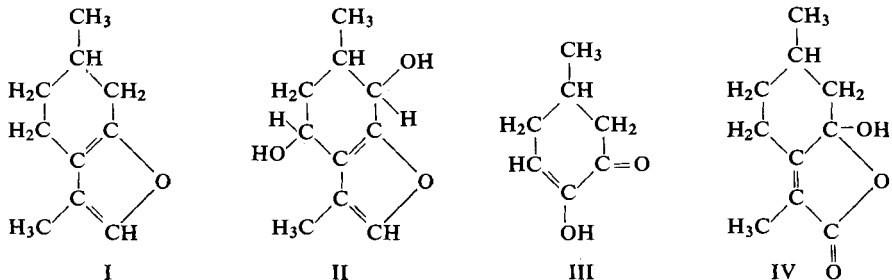
Dieses Terpenoxyd wurde von WIENHAUS und DEWEIN¹⁾ als 3.6-Dimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-cumaron erkannt. Die Autoren fanden auch, daß die erwähnte Farberscheinung eine erste Stufe der Autoxydation ist und daß als deren Endprodukt eine farblose, kristalline Verbindung C₁₀H₁₄O₃ vom Schmp. 186° und der vermeint-

¹⁾ H. WIENHAUS, *Angew. Chem.* **47**, 415 [1934]; H. DEWEIN, *Dissertat. Univ. Leipzig* 1935; H. WIENHAUS und H. DEWEIN, *Chem. Ber.* **91**, 256 [1958], vorstehend.

lichen Struktur II entsteht. Später veröffentlichte W. TREIBS²⁾ eine Synthese des Menthofurans aus Pulegon, hielt jedoch das Autoxydationsprodukt für das Hydroxyketon III. Schließlich fanden R. B. WOODWARD und R. H. EASTMAN³⁾ im Rahmen einer größeren Arbeit, daß das Autoxydationsprodukt als Hydroxylacton IV aufzufassen ist.

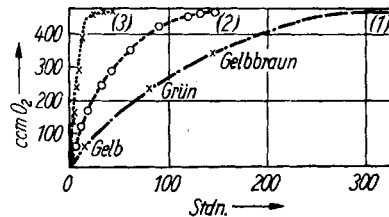
Im Einklang mit der Auffassung von WOODWARD gab das Autoxydationsprodukt nicht das von DEWEIN¹⁾ beschriebene Diphenylurethan; auf der anderen Seite fanden wir bei der polarographischen Untersuchung eine Stufe bei -1.62 V, die bei IV, nicht aber bei II zu erwarten ist.

Die Geschwindigkeit der Autoxydation war unter Normalbedingungen verhältnismäßig gering, wurde aber durch Erwärmen des Menthofurans, durch Sonnenlicht und ultraviolettes Licht wesentlich beschleunigt. Zunächst bestimmten wir zur Orientierung die Sauerstoffaufnahme in Schüttelenten bei konstanter Temperatur, um den Zusammenhang zwischen Sauerstoffverbrauch und Farbänderung festzustellen. Nach Aufnahme von etwa $\frac{1}{8}$ der benötigten Gesamtmenge Sauerstoff war



Gelbfärbung zu beobachten. Später (bei etwa $\frac{1}{2}$ der Gesamtmenge Sauerstoff) nahm das Öl grüne und zuletzt ($\frac{3}{4}$ Gesamtmenge Sauerstoff) gelbbraune Farbe an. In Lösungsmitteln wie Eisessig wurde — dies hatte bereits DEWEIN festgestellt — der Sauerstoff sehr schnell aufgenommen; nach kurzer Zeit trat Blaufärbung ein. Cyclohexanlösungen absorbierten langsamer (Abbild. 1).

Abbild. 1
Sauerstoffaufnahme
von 3.016 g Menthofuran
ohne Lösungsmittel (1),
3.176 g Menthofuran
in 10 ccm Cyclohexan (2),
3.051 g Menthofuran
in 10 ccm Eisessig (3)



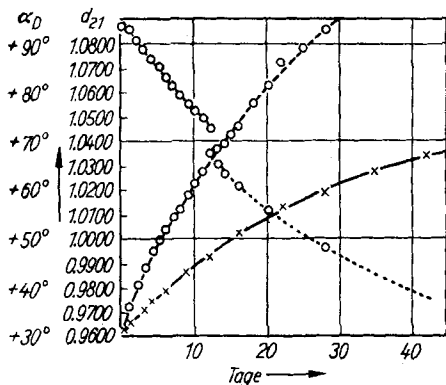
Die mit der Autoxydation gleichlaufende Polymerisation des Menthofurans war an der Kontraktion des Öls sowie an der Zunahme des Brechungsindex und des spezif. Gewichtes gut zu erkennen. Während des Versuches nahm die optische Drehung stark ab. Sie konnte wegen der hohen Zähigkeit des Reaktionsgemisches später nur noch als spezifische Drehung bestimmt werden. Versuche, die im Dunklen durch-

2) Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 85 [1937].

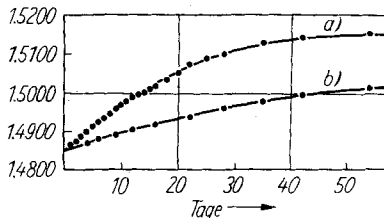
3) J. Amer. chem. Soc. 72, 399 [1950].

geführt wurden, ergaben bedeutend tiefere Werte. Die Größen wurden in Zeitabständen von 1 bis 2 Tagen an Ölproben bestimmt, die durch Stehenlassen an der Luft oxydiert wurden (Abbild. 2, 3).

Wie oben berichtet, hatten wir eine Reduktion des kristallinen Oxydationsproduktes an der tropfenden Quecksilberkathode festgestellt. Mit Sicherheit war eine Stufe

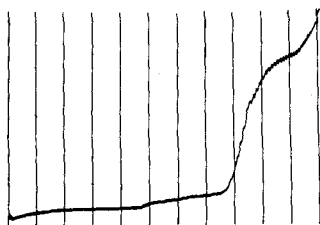


Abbild. 2. Änderung des spezif. Gewichtes (--- Normalversuch, ——— Dunkelversuch) und der optischen Drehung (.....)

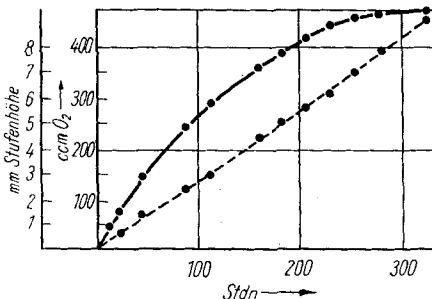


Abbild. 3. Zunahme des Brechungsindex: a) Normalversuch, b) Dunkelversuch

nachzuweisen, deren Halbstufenpotential (HSP) bei -1.62 V, bezogen auf die Normalkalomelektrode, lag (Abbild. 4). Menthofuran, dessen Oxydring gegenüber katalytisch angeregtem Wasserstoff beständig ist, wurde erwartungsgemäß auch an der Tropfelektrode nicht reduziert. Somit bestand eine Möglichkeit, die Autoxydation des Terpenoxydes an der Zunahme des kristallinen Hydroxylactons zu verfolgen.



Abbild. 4. Polarographische Aufnahme des kristallinen Menthofuran-Oxydationsproduktes. 0.1 m in 80-proz. Äthanol, 0.1 m LiCl als LE. $\frac{1}{2} = -1.62$



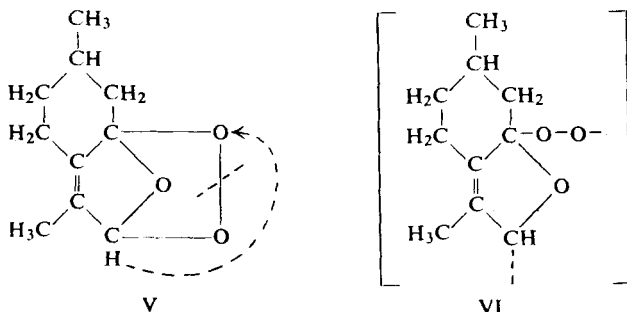
Abbild. 5. Oxydation des Menthofurans bei 25° . Höhe der polarographischen Stufe des krist. Oxydationsproduktes in Abhängigkeit von der Sauerstoffaufnahme. --- Stufenhöhe, ——— Sauerstoffaufnahme

Wurde das Menthofuran durch Schütteln mit Sauerstoff oxydiert, so trat bei den polarographischen Aufnahmen eine kleine Vorstufe vom HSP -1.17 V auf, die nach Vergleich mit Literaturangaben als Peroxydwellen gedeutet werden kann. Diese

Stufe war während der gesamten Versuchsdauer etwa gleichmäßig hoch und ging erst dann zurück, als keine Sauerstoffaufnahme mehr erfolgte. Wahrscheinlich entstand zunächst ein instabiles Menthofuranperoxyd, das im weiteren Verlauf der Reaktion unter Bildung des kristallinen Hydroxylactons zerfiel. Da genügend großer Sauerstoffdruck vorhanden war, wurde das Peroxyd, wie man aus der gleichbleibenden Stufenhöhe ersieht, sofort wieder nachgebildet. Mit Hilfe einer Testkurve wurde der Prozentgehalt an Hydroxylacton im Autoxydationsgemisch durch Ausmessen der Halbstufenpotentiale bestimmt. Abbild. 5 zeigt die Zunahme der Stufenhöhe in Abhängigkeit von der Sauerstoffaufnahme. Es konnte nachgewiesen werden, daß am Schluß der Oxydation etwa 18% Hydroxylacton im Oxydationsgemisch vorhanden sind.

Nach diesen Untersuchungsergebnissen nehmen wir in Übereinstimmung mit R. B. WOODWARD und R. H. EASTMAN an, daß im Verlaufe der Oxydation des Menthofurans unter Addition von molekularem Sauerstoff in 3,9-Stellung zunächst ein instabiles Peroxyd (V) gebildet wird, das wiederum nach einiger Zeit zerfällt. Dabei wandert der Sauerstoff vom C-9 nach C-3, wodurch kristallines Hydroxylacton der Formel $C_{10}H_{14}O_3$ entsteht.

An Stelle des monomeren Peroxyds V kann auch ein polymeres Peroxyd (VI) Zwischenprodukt sein.



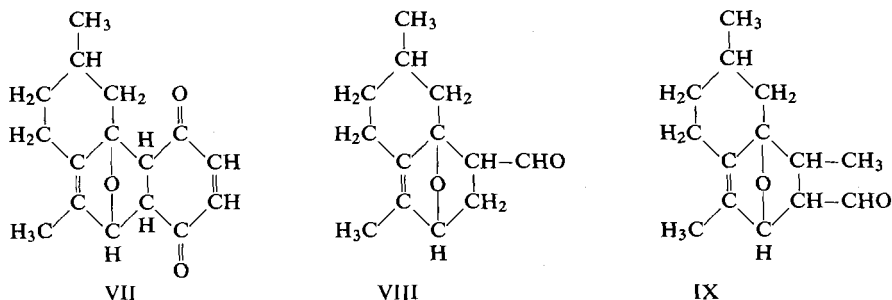
VERHALTEN BEI DIENSYNTHESEN

Es schien uns ferner interessant, zu untersuchen, wie sich Menthofuran bei Diensynthesen verhält, zumal P. Z. BEDOUKIAN⁴⁾ eine glatte Anlagerung von Maleinsäureanhydrid beobachtet hatte. Bei der Umsetzung von Menthofuran mit äquivalenten Mengen *p*-Benzochinon⁵⁾ in Äther erhielten wir das Addukt VII in roten, luftempfindlichen Kristallen, die sich bei 138° zersetzten und aus denen bei weiterem Erhitzen Chinhydron und Hydrochinon sublimierten. Nach der Elementaranalyse hatte eine einfache Addition stattgefunden. In alkoholischer Lösung verlief die Diensynthese weniger glatt: Bereits nach 45 Stdn. schied die dunkelrote Lösung Chinhydron ab. Beim Versuch, das Addukt durch Hydrierung zu stabilisieren, trat offenbar Zerfall ein. Die Rotfärbung verschwand, und bei der Aufarbeitung wurden Hydrochinon und Menthol isoliert.

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **70**, 621 [1948].

⁵⁾ G. OHLOFF, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **285**, 353 [1952], benutzte *p*-Benzochinon zur quantitativen Bestimmung von Menthofuran, er konnte jedoch die Additionsverbindung nicht isolieren.

Die Addition von Acrolein an Menthofuran zu VIII ging schnell und unter Wärmeentwicklung vonstatten. Dagegen ließ sich Crotonaldehyd nicht bei Zimmertemperatur, sondern erst beim Erhitzen unter Druck zu IX addieren.



Herrn Prof. Dr. Ing. K. SCHWABE danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit und für die Überlassung eines Polarographen am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Dresden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von Menthofuran: Siehe WIENHAUS und DEWEIN¹⁾. Die *Darstellung des Hydroxyketons IV* ist inzwischen ausführlich von WOODWARD und EASTMAN³⁾ beschrieben.

Messung der Sauerstoffaufnahme: Unter Einleiten von Sauerstoff schüttelten wir 3.016 g Menthofuran in einem Thermostaten bei 25°. Nach 326 Stdn. und einem Verbrauch von 467.1 ccm Sauerstoff (0°, 760 Torr) war die Aufnahme beendet. Ein weiterer Versuch, bei dem 3.037 g Menthofuran unter Belichtung mit einer UV-Stablampe mit Sauerstoff geschüttelt wurden, zeigte nach 291 Stdn. keine Absorption mehr. Aufgenommen wurden 461 ccm (0°, 760 Torr).

Beim Schütteln von 3.176 g Menthofuran in 10 ccm Cyclohexan trat keine Grünfärbung auf. Im Verlauf von 146 Stdn. wurden 467 ccm Sauerstoff (0°, 760 Torr) aufgenommen.

In einem neuen Versuch lösten wir 3.051 g in 10 ccm Eisessig und oxydierten in der vorher angegebenen Weise. Die Absorption verlief sehr rasch. Nach kurzer Zeit wurde die Lösung blau.

Bestimmung der Änderung der physikalischen Eigenschaften während der Oxydation: Zur Ausführung dieser Messungen wurden 15.127 g Öl (n_D^{20} 1.4850; d^{20} 0.9619; α_D^{20} : +93.71°) in einer Kristallisierschale unter Luftzutritt bei 20° aufbewahrt. Die Änderung des Brechungsindex, des spezif. Gewichtes und der opt. Drehung wurden anfangs täglich, später in größeren Zeitabständen bestimmt.

Zum Vergleich setzten wir 15.217 g Öl (n_D^{20} 1.4850; d^{20} 0.9619; α_D^{20} : +93.71°) bei den beschriebenen Bedingungen unter Lichtabschluß an. Hierbei ermittelten wir nur den Brechungsindex und das spezif. Gewicht in größeren Abständen. Nach Absinken der opt. Drehung auf etwa α_D^{20} : +50° (n_D^{20} 1.5050) trat kupferrote Oberflächenfluoreszenz auf, die bei weiterem Absinken auf α_D^{20} : +35° wieder verschwand.

Polarographische Untersuchung: Wir verwendeten zu diesen Messungen einen Leybold-Polarographen (Modell 35) und ein Spiegelgalvanometer (Fa. FELTON & GUILLEAUME); Empfindlichkeit $6 \cdot 10^{-6}$ A mm⁻¹, Skalenabstand 100 cm.

Die weiteren Daten sind:

Abstand Galvanometer — Registriertrommel	100 cm
Umdrehungszeit der Potentiometerwalze	27 sec
Höhe des Quecksilberniveaus	60 cm
Kapillarkonstante der Tropfelektrode, unpolarisiert, gemessen in 0.1 m LiCl, Wasser bei 25°	1.91 mg/sec ² / 3sec ^{1/6}
Tropfzeit (ohne angelegtes Potential in 0.1 m LiCl, Wasser)	3.83 sec
Normalmeßtemperatur	25 ± 0.2°
Widerstand der Meßzelle mit wäßrigen Elektrolyten (gefüllt mit 0.1 m LiCl, Wasser bei 25°, einschließlich G3-Fritte Ø 4 mm und Normalkalomelektrode)	3.7 · 10 ³ Ω

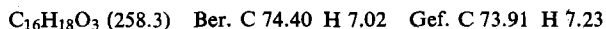
0.1 m LiCl in 80-proz. Äthanol diente als Grundlösung. Die Konzentration der zu untersuchenden Stoffproben in der Zelle war 0.001—0.003 m. Polarographiert wurde ohne weitere Zusätze.

Bezugswert für die Potentialmessung war das HSP des TI[®] in 0.1 m + Lithiumchloridlösung ($\pi_{1/2} = -0.50$ V gegen NCE). Errechneter Potentialmaßstab 18.40 mV/mm. Alle angegebenen Potentiale sind Halbstufenpotentiale (HSP), bezogen auf die NCE.

Die Lage des Halbstufenpunktes und die Stufenhöhe wurden durch Verlängerung des Grund- bzw. des Grenzstromes und durch anschließendes Fällen des Lotes mit Hilfe von transparentem Millimeterpapier bestimmt.

Verhalten bei Diensynthesen

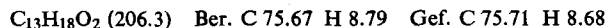
Menthofuran-Chinon-Addukt (VII): 3.02 g *Menthofuran* versetzten wir mit 2.0 g *p*-Benzochinon in 50 ccm Äther. Die filtrierte orange gelbe Lösung färbte sich bald eosinrot, später dunkelrot, und blieb bei 72stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur unverändert. Nach Entfernen des Äthers wurde der Rückstand mehrmals in Petroläther aufgenommen. Die dunkelroten Kristalle zersetzten sich bei 138°. Bei weiterem Erhitzen sublimierten Chinhydrone und Hydrochinone.



Aus einer Lösung von 3.12 g *Menthofuran* und 2 g *p*-Benzochinone in 50 ccm Äthanol fielen nach 45 Stdn. grün schillernde Nadeln von Chinhydrone aus.

0.82 g Addukt in 50 ccm reinem Alkohol hatten in Gegenwart von Raney-Nickel nach 8 Stdn. 281 ccm (0°, 760 Torr) Wasserstoff aufgenommen; der Versuch wurde abgebrochen, weil die Hydrierung fast zum Stillstand gekommen war. Es konnten *Hydrochinone* und *Menthol* isoliert werden.

Menthofuran-Acrolein-Addukt (VIII): 15 g *Menthofuran* wurden mit 5.6 g *Acrolein* versetzt. Nach heftigem Durchschütteln stieg die Temperatur innerhalb weniger Minuten um 32°, und die Reaktionslösung wurde gelb und zähflüssig. Ausschütteln mit Hydrogensulfit und Zersetzung der Sulfitverbindung mit Natriumcarbonatlösung ergaben das Additionsprodukt als schwach gelbes, würzig riechendes Öl vom Sdp. 190° (Zers.), Sdp.₂₃ 118°.



Das 2,4-Dinitrophenylhydrone schmolz bei 121—123°. Wurden 15 g *Menthofuran* und 5.6 g *Acrolein* in 15 ccm Benzol zur Reaktion gebracht, stieg die Temperatur um etwa 50° an, und die Lösung färbte sich dunkelgelb. Bei der Destillation zersetzte sich die Verbindung. Der harzartige Rückstand erstarrte beim Erkalten. Die zu durchsichtigen Blättchen zerriebene Substanz schmolz bei 60.5°.

Menthofuran-Crotonaldehyd-Addukt (IX): 12stdg. Erhitzen von 15 g *Menthofuran* und 15 g *Crotonaldehyd* im Bombenrohr bei 150° lieferte ein gelbes, undurchsichtiges Reaktionsprodukt, das, über einer Widmer-Kolonnen destilliert, bei 152–156°/11 Torr als hellgelbes Öl von aromatischem Geruch überging. Nach Reinigung über die Hydrogensulfit-Anlagerungsverbindung siedete der Aldehyd bei 161°/11 Torr. *IX* wird an der Luft gelb und erstarrt harzartig.

$C_{14}H_{20}O_2$ (220.3) Ber. C 76.32 H 9.15 Gef. C 76.51 H 9.1

GÜNTHER DREFAHL und KURT PONSOLD

Aminoalkohole, I

cis- und *trans*-DL-1-Amino-2-hydroxy-tetralin und *cis-* und *trans*-DL-1-Amino-2-hydroxy-indan

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena
(Eingegangen am 19. Oktober 1957)

Mit Hilfe der Acylwanderung wird die Konfiguration der isomeren DL-1-Amino-2-hydroxy-tetraline und der isomeren DL-1-Amino-2-hydroxy-indane bestimmt und zugleich die Anwendungsmöglichkeit dieser Methode bei verzerrten Ringen untersucht.

Zur Festlegung des stereochemischen Verhaltens partiell hydrierter polycyclischer Aminoalkohole wurden die isomeren DL-1-Amino-2-hydroxy-tetraline und die isomeren DL-1-Amino-2-hydroxy-indane dargestellt. Durch experimentelle Befunde, Messungen und Berechnungen¹⁾, insbesondere durch Vektoranalyse zur Festlegung der geometrischen Anordnung von Substituenten des Cyclohexens ergeben sich für das Tetralin Veränderungen der Stellung von Substituenten in der 1- und 2-Stellung zueinander gegenüber dem Cyclohexan. Die Ursache hierfür ist die mit dem aromatischen Kern koplanare Anordnung der nachbarständigen Kohlenstoffatome 1 und 4, die insbesondere für die Substituenten dieser Stellungen stärkere Abweichungen der Bindungswinkel zum Achsendiagramm des Moleküls bedingen. Derartige Substituenten werden als „quasi“-achslial bzw. -äquatorial bezeichnet. Unter der Annahme der energetisch allerdings nur gering begünstigten Konstellation des partiell hydrierten Ringes als Halbsesselform ergibt sich für die 2,3-disubstituierten Verbindungen ein den entsprechenden Cyclohexanderivaten ähnliches Verhalten, während bei den 1,2-disubstituierten Verbindungen mit graduellen Abweichungen im Reaktionsverhalten gerechnet werden muß.

¹⁾ E. J. COREY und R. A. SNEEN, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2505 [1955]; C. W. BECKETT, N. K. FREEMAN und K. S. PITZER, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 4227 [1948]; D. H. R. BARTON, R. C. COOKSON, W. KLYNE und C. W. SHOPPEE, *Chem. and Ind.* **1954**, 21; R. A. RAPHAEL und J. B. STENLAKE, ebenda **1951**, 1286.