

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen  
Hochschule Breslau

## Über die Spaltung alicyclischer Äther

Von Walter Hüchel und Horst Bretschneider

(Eingegangen am 9. Mai 1938)

Im Verlaufe von Untersuchungen über die Waldensche Umkehrung ergab sich die Notwendigkeit, Methyl- und Äthyläther alicyclischer Alkohole so zu spalten, daß die Konfiguration am alicyclischen Rest erhalten bleibt. Von den verschiedenen bekannten Verfahren zur Spaltung von Äthern erwies sich als brauchbar nur die von P. Schorigin<sup>1)</sup> angegebene Umsetzung mit Natriumäthyl; dieses Reagens spaltet die genannten unsymmetrischen Äther vorzugsweise in der gewünschten Richtung unter Erhaltung der Konfiguration. Nicht gelang dagegen eine Spaltung mit in flüssigem Ammoniak gelöstem Natrium, dessen Wirksamkeit neuerdings bei Phenoläthern erprobt worden ist<sup>2)</sup>; ebensowenig wirkten metallenes Natrium<sup>3)</sup> und Natriumamid<sup>4)</sup> ein. Auch die Einwirkung von Säurechloriden in Gegenwart von Komplexbildnern<sup>5)</sup> hatte nicht das gewünschte Ergebnis. Weiter ließ sich der Gedanke nicht verwirklichen, durch Oxydation mit Chromylchlorid die dem Äthersauerstoff benachbarte  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{CH}_3$ -Gruppe anzugreifen und dadurch ein hydrolysierbares Halbacetal zu schaffen; es wurde vielmehr auch bei vorsichtigster Arbeitsweise quantitativ Keton erhalten, ein Zeichen dafür, daß die Oxydation am tertiären Wasserstoffatom der alicyclischen Komponente angreift. Ebensowenig führte eine vorsichtige Chlorierung, die am aliphatischen Radikal hätte angreifen können, zum Ziel.

<sup>1)</sup> P. Schorigin, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1931 (1910).

<sup>2)</sup> P. Sartoretto u. F. Sowa, J. Amer. chem. Soc. **59**, 603 (1937).

<sup>3)</sup> P. Schorigin, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 176 (1923); **57**, 1627 (1924).

<sup>4)</sup> M. Mottier, Helv. chim. Acta **18**, 840 (1935).

<sup>5)</sup> H. Meerwein, J. prakt. Chem. [2] **134**, 51 (1933).

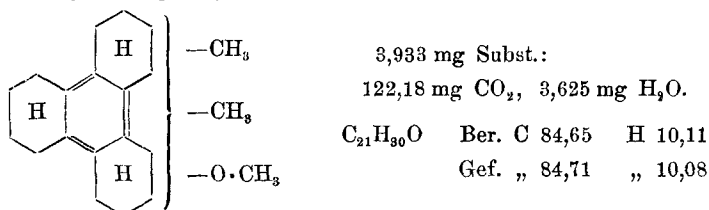
### Beschreibung der Versuche

Als Beispiele für zu spaltende Äther wurden Methyl-cyclohexyl-äther, l-Menthyl-äthyläther und d-Neomenthyläther gewählt.

Methyl-cyclohexyläther (Sdp. 135,5°) wurde durch katalytische Hydrierung von Anisol im Rührautoklaven mit Nickelkatalysator dargestellt. 250 g Anisol nahmen mit 25 g Katalysator bei 170—180° und 70 Atm. während 24 Stunden die berechnete Menge Wasserstoff auf.

Bortrifluorid-ätherat: In mit Eis-Kochsalzmischung gekühltes Anisol wurde unter dauernder Kühlung langsam Bortrifluorid eingeleitet. In Kohlensäureschnee erstarrte das Reaktionsprodukt zu Krystallen vom Schmp. -14°.

Beim Erwärmen über 0° zersetzt sich die Verbindung. Verlangsamt man die Zersetzung durch Kühlung, so erhält man eine dickflüssige Masse, aus der beim Abkühlen Krystallblättchen herauskommen. Diese werden abgesogen und rasch in Äther aufgenommen; die Lösung wird mit Natronlauge durchgeschüttelt und getrocknet. Der nach dem Abdampfen hinterbleibende Rückstand läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren. Schmp. 159°. Die Analyse stimmt auf ein Dimethyl-methoxydodekahydro-triphenylen:



Eine brauchbare Methoxylbestimmung konnte wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung nicht durchgeführt werden; immerhin ergab ein Versuch die Gegenwart von Methoxyl (etwa 7,4%). Die von den Krystallen abfiltrierte Flüssigkeit trennte sich in 2 Schichten; die obere zeigte nach dem Aufarbeiten mit Lauge den Sdp. 140°; die untere, dunkelrote Schicht, die die Hauptmenge bildet, hinterließ nach gleichem Aufarbeiten eine farblose, undestillierbare, allmählich glasig werdende Masse. Auf nähere Untersuchung wurde verzichtet.

24 g Hexahydroanisol, 30 g Benzoylchlorid und 30 ccm Chloroform wurden mit 10 g gepulvertem, wasserfreiem Zink-

chlorid versetzt. Das Gemisch erwärmte sich und entwickelte Methylchlorid. Die Flüssigkeit wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht, dann mit Wasser ausgeschüttelt und mit Bicarbonat gewaschen. Erhalten wurden:

21 g Cyclohexylchlorid, Sdp. 143°,                    3 g Cyclohexylbenzoat,  
23 g Benzoesäure-methylester, Sdp. 199°, — Methylchlorid.

1-Menthyl-äthyläther. Das zur Darstellung erforderliche Mentholat wurde, rascher als durch Umsetzung von 1-Menthol mit Natrium, aus in Toluol gelöstem Menthol mit Natriumamid erhalten, wobei die Mentholatbildung schon nach 4 Stdn. beendet war. Das in Toluol gelöste Mentholat wurde mit Äthylbromid gekocht, das Reaktionsprodukt wie üblich aufgearbeitet.

1-Menthyläthyläther, Sdp.<sub>11</sub> 87,5°.

$d_4^{20} = 0,8520$ ,     $n_D^{20} = 1,44193$ ,     $M_D = 57,195$ , ber. 57,06.

$\alpha_D^{20} = -85,20^\circ$ ,     $[\alpha]_D^{20} = -100,0^\circ$ .

d-Neomenthyläther. 20 g d-Neomenthol<sup>1)</sup>, über sein 3,5-Dinitrobenzoat vom Schmp. 153° gereinigt, wurden in 50 ccm Toluol gelöst und mit 20 g (entspr. 4 Mol) fein gepulvertem Natriumamid versetzt. Beim Erwärmen setzt eine lebhaft Ammoniakentwicklung ein, die bald nachläßt und nach 2 Stdn. beendet ist. Dann wird noch 4 Stunden gelinde im Luftbad gekocht, abkühlen gelassen, die Toluollösung vom nicht umgesetzten Amid abgegossen und unter tropfenweiser Zugabe von 15 g Äthylbromid 8 Stunden lang gekocht. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Toluols i. V. über Natrium fraktioniert. Ausbeute 18,3 g.

d-Neomenthyl-äthyl-äther, Sdp.<sub>11</sub> 84,5°.

$d_4^{20} = 0,8584$ ,     $n_D^{20} = 1,44864$ ,     $M_D = 56,96$ , ber. 57,06.

$\alpha_D^{20} = +26,15^\circ$ ,     $[\alpha]_D^{20} = +30,50^\circ$ .

Beim Vergleich der Äther des 1-Menthols und d-Neomenthols ist die Geltung der Auwers-Skitaschen Regel sehr deutlich ausgeprägt, während bei den freien Alkoholen wie ihren Estern die Unterschiede so gering sind<sup>2)</sup>, daß man darauf mit Sicherheit keine Konfigurationszuordnung treffen kann. Bei

<sup>1)</sup> Von der Firma Schimmel & Co. freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

<sup>2)</sup> O. Zeitschel u. H. Schmidt, Ber. 59, 2298 (1926).

den Äthern erscheint dagegen das Neomenthol ausgesprochen als Verbindung mit cis-Stellung nachbarständiger Substituenten: Höhere Dichte, höherer Brechungsindex, aber niedrigere Molefraktion als die trans-Form. Auf den geringen Siedepunktunterschied i. V. dürfte kein Gewicht zu legen sein.

### Spaltung von 1-Menthyl-äthyläther durch Natrium-äthyl

Zu 18,5 g 1-Menthyl-äthyläther und 3,5 g Natriumschnitzeln in 50 ccm Cyclohexan werden langsam 15 g Quecksilberdiäthyl (oder 9,0 g Bleitetraäthyl), in Cyclohexan gelöst, zugetropft. Die Reaktionsflüssigkeit kommt unter Butanentwicklung ins Sieden. Nach Beendigung der Reaktion wird noch 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, dann Wasser zugesetzt.

Die Cyclohexanlösung enthält:

5,5 g 3-Äthylmenthan	Sdp <sub>11</sub> 87—89°
11 g 1-Menthol	„ 97°

In der gleichen Weise konnte d-Neomenthyläthyläther gespalten werden. Das entstehende Gemisch von Neomenthol und Äthylmenthan zeigte die Drehung  $\alpha_D = +16,75^\circ$  und ließ sich durch Destillation nicht vollständig trennen. Das Neomenthol wurde daraus als saures Phthalat vom Schmp.  $147^\circ$  herausgeholt und charakterisiert.

### Oxydation von 1-Menthyläthyläther mit Chromylchlorid

18,5 g 1-Menthyl-äthyläther, in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, wurden unter sehr guter Kühlung langsam (!) mit 31 g Chromylchlorid in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Es bildete sich unter starker Wärmeentwicklung ein schokoladebrauner Niederschlag, der abgesaugt und mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen wurde. Das trockne Pulver wurde langsam in 200 ccm wäßriger Schwefeldioxydlösung, in die währenddessen weiter Schwefeldioxyd eingeleitet wurde, eingetragen. Die Lösung wurde mehrfach ausgeäthert und die ätherische Lösung mit verd. Natronlauge gewaschen.

Ausbeute: 13,5 g 1-Menthol.

1-Menthyl-methyläther reagiert ebenso.