

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau

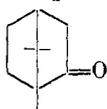
Konfigurative Beziehungen in der Terpenreihe

Von Walter Hückel

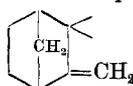
(Eingegangen am 2. Dezember 1940)

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die optische Aktivität ergab sich die Notwendigkeit, die konfigurativen Beziehungen zwischen einer größeren Anzahl von Terpenen und Camphern zusammenzustellen. Obwohl die Beobachtungen, die solche Beziehungen erkennen lassen, meistens schon lange zurückliegen, fehlt es dennoch an einer solchen Übersicht. Damit hängt es weiter zusammen, daß man in der Terpenchemie nicht, wie es in der Zuckerchemie zu geschehen pflegt, die Konfiguration in Projektionsformeln wiedergibt. Man schreibt beispielsweise den

Campher



und das Camphen



und nimmt bei dieser Schreibweise keine Rücksicht darauf, ob die beiden Formeln, wenn man sich die Brücke aus der Papierebene nach oben herausstehend denkt, der gleichen Konfiguration entsprechen; tatsächlich tun sie dies bei dem angeführten Beispiel nicht¹⁾.

¹⁾ F. W. Semmler begeht in seinem Werk: „Die ätherischen Öle“, diese Inkonsequenz nicht, aber er bringt bei den verschiedenen bicyclischen Typen, die nicht so leicht auseinander hervorgehen wie der Camphan- und der Camphentyp, die sterischen Beziehungen nicht zum Ausdruck.

Bei der Festlegung sterischer Reihen in der Terpenchemie, die freilich, wie weiter unten gezeigt werden wird, nicht ganz so konsequent durchführbar ist wie in der Zuckerchemie, muß man sich auf ein Asymmetriezentrum als Ausgangspunkt einigen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß beim Campher und verwandten Verbindungen chemische Reaktionen, insbesondere die wichtigen Umlagerungsreaktionen, fast durchweg das quartäre Kohlenstoffatom 1 betreffen, während die Konfiguration an C_4 ungeändert bleibt, geht man zweckmäßig von C_4 aus und rechnet alle diejenigen Verbindungen zur gleichen sterischen Reihe, die dieselbe räumliche Anordnung der Substituenten an C_4 besitzen. Als d-Reihe sei dabei willkürlich die Reihe bezeichnet, die in der räumlichen Anordnung an C_4 dem d-Campher entspricht. Diese Wahl hat den Vorteil, daß eine Anzahl wichtiger rechtsdrehender Verbindungen, so beispielsweise d(+)-Fenchon, d(+)-Pinen, d(+)-Limonen in die d-Reihe einzuordnen sind.

Die Schreibweise der Formeln wird in der Terpenchemie nicht überall gleich gehandhabt. So folgt man vielfach dem Vorgehen Semmlers in seinem Werk „Ätherische Öle“, in dem die Formeln der bicyclischen Terpene so geschrieben sind, daß der Schwerpunkt der Formel möglichst tief liegt. So lange man sich auf die bicyclischen Terpene beschränkt, lassen sich dagegen keine Bedenken erheben. Beim Übergang zu den monocyclischen Terpenen ergibt sich dann aber ein Gegensatz zu der bei diesen üblichen Schreibweise. Da in den Semmlerschen Formeln die Methylgruppe nach unten zeigt, müßte die Isopropylgruppe nach oben herausgeklappt werden, während bei den monocyclischen Terpenen sonst durchweg die Methylgruppe den Kopf und die Isopropylgruppe die Füße der Formel bildet¹⁾. Zwar macht es keine besondere Mühe, durch Drehung der Formel um 180° zum vertrauten Formelbild zu gelangen, doch ist es bei einer Übersicht unzweckmäßig, ungewohnte Formelbilder zu bringen. Deshalb ist in der allgemeinen Übersicht die Methylgruppe an C_1 im Gegensatz zu Semmler wie bei den monocyclischen Terpenen nach oben geschrieben; es ist

¹⁾ F. W. Semmler führt seine Formulierung allerdings auch für die monocyclischen Terpene konsequent durch.

noch eine kleine weitere Übersicht beigelegt, welche bei den bicyclischen Terpenen die Semmlerschen Formelbilder wiedergibt.

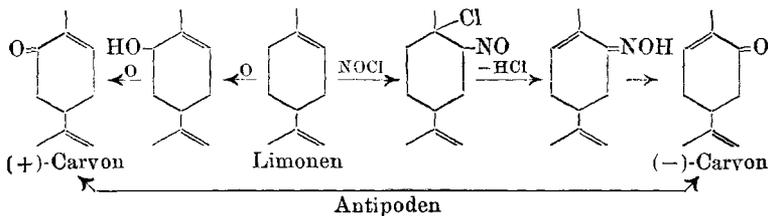
Die Formeln sind stets so zu lesen, daß der als Brücke formulierte Teil des Moleküls aus der Papierebene nach vorne herausstehend zu denken ist. Die Formel für den d(+)-Campher wird willkürlich so festgelegt, daß das Carbonyl an C₂ auf die rechte Seite der Formel zu stehen kommt.

Die wichtigsten Reaktionen, welche die verschiedenen Terpene miteinander verknüpfen, sind zwischen den Formelbildern vermerkt. Insbesondere sind dabei solche ausgewählt, die übersichtlich verlaufen.

Gelegentlich gibt gemeinsames Vorkommen in der Natur schon einen Hinweis auf die Zugehörigkeit zur gleichen Reihe. So enthält l(-)-Fenchon stets etwas l(-)-Campher, d(+)-Fenchon stets etwas d(+)-Campher¹⁾. Aber es kommen in anderen Fällen auch Angehörige der d- und l-Reihe nebeneinander vor. Wohl das bekannteste Beispiel hierfür ist das Vorkommen von (+)-Limonen und (+)-Carvon im Kümmelöl. Dabei ist aber (+)-Limonen über das Nitrosochlorid mit (-)-Carvon verknüpft und besitzt daher die gleiche sterische Anordnung an C₄ wie dieses.

Allerdings besteht auch ein genetischer Zusammenhang zwischen (+)-Limonen und (+)-Carvon, die sich gemeinsam im Kümmelöl finden. (+)-Carvon ist nämlich ein Autoxydationsprodukt des (+)-Limonens, das durch den Angriff von Sauerstoff gegen die CH₂-Gruppe gebildet wird, die der Doppelbindung an C₁ benachbart ist und auf der anderen Seite des Ringes steht. Die Autoxydation des (+)-Limonens an der CH₂-Gruppe auf derselben Seite des Ringes führt zum (+)-Piperiton. Dagegen führt die im Laboratoriumsversuch durchgeführte Verwandlung des (+)-Limonens in das (-)-Carvon über das Nitrosochlorid zu einem Keton, das die Ketogruppe auf derselben Seite des Ringes enthält, wie das Limonen die Doppelbindung (und der Campher die Ketogruppe; vgl. die allgemeine Übersicht):

¹⁾ O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 353, 214, 217 (1907).



Auch in der Campherreihe kann man übrigens durch geeignete Operationen eine Gruppe von einer Seite des Ringes auf die andere wandern lassen, ohne zwischendurch die Asymmetrie des Moleküls vollkommen aufzuheben, und so zum optischen Antipoden gelangen. Ein Beispiel dafür bietet die Verwandlung von *d*- in *l*-Campher¹⁾; weiter läßt sich beispielsweise sowohl (+)- wie (-)-Epicampher aus Campher erhalten²⁾.

Eine genetische Verknüpfung sagt daher nicht ohne weiteres etwas über die Zugehörigkeit zur *d*- oder *l*-Reihe aus, da durch eine Reihe von Operationen die Konfiguration an C_4 in ihr Gegenteil verkehrt werden kann. Daher kann unter Umständen die Zuordnung einer bestimmten Verbindung zur *d*- oder *l*-Reihe mit einer gewissen Willkür verbunden sein. Zweckmäßig wird man aber alle Ketone, die genetisch mit dem Campher verknüpft werden können, als zur selben Reihe gehörig erachten, wenn bei ihnen die Ketogruppe auf derselben Seite des Sechsrings steht wie beim Campher, aus dem sie hervorgehen können. Nach dieser Festsetzung ist also das (-)-Carvone in die *d*-, das (+)-Carvone in die *l*-Reihe zu verweisen; aus dem gleichen Grunde gehört dann der (-)-Epicampher in die *d*-, der (+)-Epicampher in die *l*-Reihe (vgl. die allgemeine Übersicht).

Die mannigfaltigen Umwandlungen der bicyclischen Terpene, die in der Übersicht 1 zusammengestellt sind, kann man vor-

¹⁾ J. Houben u. E. Pfankuch, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2719 (1931); Y. Asahina, M. Ishidate u. T. Momose, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1432 (1934).

²⁾ (-)-Epicampher aus (+)-Campher: J. Brecht u. W. H. Perkin jun., J. chem. Soc. London 103, 2195 (1913); J. prakt. Chem. [2] 89, 223 (1914); 131, 46 (1931); J. Brecht u. M. Brecht-Savelsberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2214 (1929); (+)-Epicampher aus (+)-Campher: Y. Asahina, M. Ishidate, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1913 (1933).

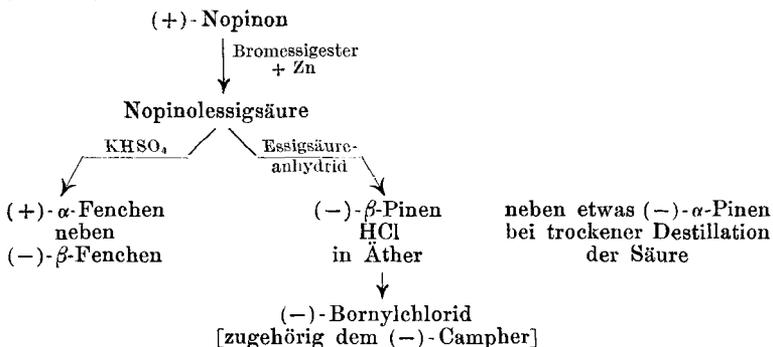
nehmen, ohne an die Substituenten am Kohlenstoffatom C_4 zu rühren. In den bicyclischen Terpenen mit para-Brücke ist, da die Brücke an den cis-Valenzen von C_1 und C_4 ansetzt, die Konfiguration an C_1 , sofern dieses ein Wasserstoffatom trägt und damit C_4 vergleichbar wird, spiegelbildlich zu der von C_4 . In den monocyclischen Terpenverbindungen, die unmittelbar aus Pinen oder Campherderivaten hervorgehen, geht von C_1 eine Doppelbindung aus, C_1 ist hier also kein Asymmetriezentrum mehr. Daß hier die Doppelbindung auf dieselbe Seite geschrieben werden muß wie die Ketogruppe beim Campher und damit auf die entgegengesetzte Seite wie beim Pinen, wird weiter unten bei der Erörterung der Reaktionsverläufe begründet werden. Durch Hydrierung dieser Doppelbindung wird bei geeignetem Bau der Verbindungen in C_1 ein zweites Asymmetriezentrum neben C_4 geschaffen. Die Anordnung an diesem liegt zwangsläufig fest, wenn die Stellung von Methyl an C_1 und Isopropyl an C_4 als cis- oder trans-Stellung festgelegt werden kann. Das ist mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit bei einer der wichtigsten Verbindungen dieser Art, dem Menthon¹⁾, möglich. Da dieses in eindeutiger Weise mit dem aus dem Limonen hervorgehenden Carvon über das Δ_2 -Menthen hinweg verknüpft ist, liegt nunmehr auch die Konfiguration aller derjenigen Verbindungen fest, die aus dem Menthon unter Verschwinden des Asymmetriezentrums in C_4 , aber unter Erhaltung des Asymmetriezentrums in C_1 hervorgehen. Da im (–)-trans-Menthon Methyl und Isopropyl in trans-Stellung stehen, ist die sterische Anordnung an C_1 , bezogen auf Alkyl, Wasserstoff und carbonyl-substituierter Ringseite dieselbe wie an C_4 . Die aus dem trans-Menthon durch Zerstörung des Asymmetriezentrums in C_4 hervorgehenden Verbindungen sind mithin gleichwohl konfiguratив allen den Verbindungen vergleichbar, die dieselbe Anordnung an C_1 haben wie das Menthon. So muß beispielsweise die durch Oxydation des (+)-Pulegons und damit auch letzten Endes aus (–)-trans-Menthon entstehende (+)- β -Methyladipinsäure dieselbe Konfiguration haben wie eine

¹⁾ Zuletzt ist die konfigurative Zuordnung beim cis- und trans-p-Menthan von G. H. Keats begründet worden. J. chem. Soc. (London) (1937), 2003.

(+)- β -Isopropyladipinsäure (+5,6° als Na-Salz in H_2O), die durch Oxydation des Δ_1 -Menthens entsteht¹⁾.

Durch diese Überlegung wird die von J. v. Braun geplante, aber wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht zu Ende geführte Konfigurationsbestimmung der aus (+)- Δ_1 -Menthen erhaltenen Isopropyladipinsäure überflüssig, so lange man sich auf den Standpunkt stellt, daß die trans-Konfiguration des l-Menthons mit ausreichender Sicherheit bewiesen sei. Auf jeden Fall würde die Festlegung der Konfiguration der Isopropyladipinsäure durch Überführung in die Isopropylbernsteinsäure einen schönen Beweis für die trans-Konfiguration des Menthons darstellen.

Das Kernstück für den Zusammenhang zwischen den bicyclischen Terpenen bildet die Verknüpfung der Camphan- und Fenchanreihe durch das Pinen. Die Beobachtung, daß Pinen sowohl in Verbindungen der Campherreihe, wie in Verbindungen der Fenchonreihe übergehen kann, ist alt; ganz sicher sind jedoch die konfigurativen Beziehungen erst auf Grund der Arbeit von Wallach²⁾ zu erkennen, in der Wallach aus Nopinon unter verschiedenen Versuchsbedingungen einmal β -Pinen (neben etwas α -Pinen), das andere Mal α -Fenchen³⁾ (neben β -Fenchen) erhalten konnte:



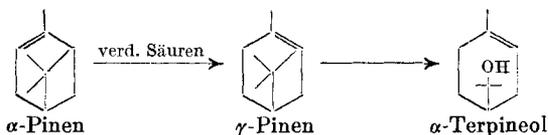
¹⁾ J. v. Braun u. G. Werner, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1057 bis 1058 (1929).

²⁾ O. Wallach, Lieb. Ann. Chem. **363**, 1 (1908).

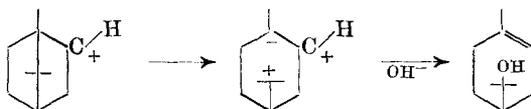
³⁾ Die Bezeichnung der Fenchene ist hier nach dem Vorschlag von Komppa (Annal. Acad. Sc. Fenn. A **7**, No. 14 = C. **1917**, I, 40) durchgeführt. (-)- α -Fenchen ist Wallachs D, l-Fenchen, (+)- α -Fenchen = L, d-Fenchen, (+)- β -Fenchen = D, d-Fenchen, (-)- β -Fenchen = L, l-Fenchen.

Über das (+)-Nopinon hat Wallach auch das (-)-Limonen mit dem (-)-Pinen genetisch verknüpfen können; das durch Grignardsche Synthese aus dem Nopinon leicht erhältliche tertiäre Methylnopinol geht beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure in optisch reines (-)- α -Terpineol über. Doch bedarf es hier noch besonderer Überlegungen, welche Konfiguration dem (-)-Terpineol zuzuerteilen ist, denn es ist nicht ohne weiteres klar, auf welche Seite in diesem monocyclischen Terpenalkohol die Doppelbindung zu schreiben ist. Das Gleiche gilt für die lange bekannte Umwandlung von (+)-Pinen in (+)-Limonen, die unter dem Einfluß von verd. Säuren erfolgt und über das (+)- α -Terpineol geht.

Wallach hat angenommen, daß die endocyclische Doppelbindung im α -Terpineol und im Limonen sich nicht auf derselben Seite befindet wie im Pinen, sondern sich neu gebildet und zu demjenigen Kohlenstoffatom herübergeschlagen hat, von dem sich das Kohlenstoffatom mit der gem. Dimethylgruppe losgelöst hat. Er formuliert nämlich als labile Zwischenstufe ein γ -Pinen, dessen Existenz nach der von Wallach nicht erwähnten Bredtschen Regel nicht möglich ist:



Ein sicherer Beweis für die von Wallach angenommene Lage der Doppelbindung im α -Terpineol läßt sich auf Grund der Beobachtung führen, daß α -Terpineol bei der Umsetzung von (+)-Bornylamin mit salpetriger Säure entsteht¹⁾. Hierbei bildet sich zunächst als Zwischenstufe das Kation:

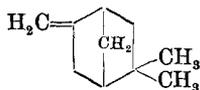


das sich unter Lösung der Bindung C_1-C_7 und Aufnahme von OH an C_7 stabilisiert; gleichzeitig bildet sich die Doppelbindung aus, die sich nur zwischen C_1 und C_2 legen kann.

¹⁾ W. Hückel u. F. Nerdel, Liebigs Ann. Chem. 528, 57 (1937).

Weiter ist mit dem (+)-Bornylamin das (+)-Pinen eindeutig durch die Reaktion von (+)-Pinen mit Chlorwasserstoff, die zum (+)-Bornylchlorid führt, verknüpft. Seitdem feststeht, daß diese Reaktion über das Pinenhydrochlorid geht¹⁾, die Doppelbindung des Pinen also zwischendurch aufgehoben wird, bleibt für den Eintritt des Chlors nur diejenige Stelle frei, von der sich die Bindung des Vierrings ablöst. Das Chlor und damit auch die Ketogruppe des Camphers muß sich daher auf derselben Seite des Sechsrings befinden, auf der der Vierer neben der Methylgruppe im Pinen ansetzt.

Auf Grund der Übersicht läßt sich bei Kenntnis der genetischen Beziehungen leicht die Zugehörigkeit einer ganzen Anzahl weiterer Terpenverbindungen zur d- und l-Reihe angeben, und ihre Formeln lassen sich entsprechend schreiben. So gehören beispielsweise (+)-Citronellol und (+)-Citronellal zur d-Reihe, (-)- β -Fenchon aus d(-)-Fenchol gehört ebenfalls zur d-Reihe und ist zu schreiben:



Die in den Theoretischen Grundlagen der organischen Chemie 3. Aufl., Bd. I, S. 302 gegebenen Formeln der Fenchene sind im Sinne der hier getroffenen Zuordnung Formeln für die Fenchene der d-Reihe, bei denen das Atom C_4 , auf das die Konfiguration bezogen wird, oben steht. Um sie mit den in der allgemeinen Übersicht gegebenen Formeln vergleichbar zu machen, muß man sie sich um 180° gedreht denken.

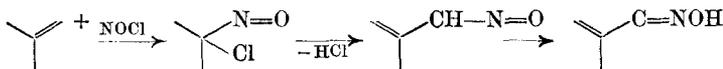
Erläuterung zu den Formeln 1—28

1. Über Pinenhydrochlorid und Bornylchlorid; Wagnersche Umlagerung. Aschan, C. 1921, III, 629; Meerwein, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1825 (1920); 55, 2521 (1922).
2. Wagnersche Umlagerung mit nicht allzuschwachen Säuren. Delépine, Reisman u. Suau, Bull. Soc. chim. France, Mém. [4] 47, 966, 1930. Vgl. Aschan, Liebigs Ann. Chem. 387, 29—30 (1912).

1 und 2, übersichtliche Verknüpfung durch Wallach, über das Nopinon und β -Pinen vgl. oben im Text.

¹⁾ O. Aschan, Ofversicht Finska Vetens. Akad. Förhandl. 57, A, Nr. 1 (1914); C. 1921, II, 630; H. Meerwein u. J. Vorster, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 2521 (1922).

3. J. Bredt u. W. H. Perkin jun., J. chem. Soc. (London) **103**, 2195 (1913); J. prakt. Chem. [2] **89**, 223 (1914); **131**, 46 (1931); J. Bredt u. M. Bredt-Savelsberg, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2214 (1929). Vgl. auch die Biographie von W. H. Perkin jun., J. chem. Soc. (London) **1931**, 60.
4. Über Isoborneol mit wasserabspaltenden Mitteln oder Isobornylamin + HNO₂, teilweise auch aus Borneol bzw. Isoborneol auf denselben Wegen. Wagnersche Umlagerung.
5. Über α -Fenchol mit wasserabspaltenden Mitteln oder Fenchylamin + HNO₂ neben anderen Reaktionsprodukten (vgl. 10); Wagnersche Umlagerung.
6. Durch Oxydation, z. B. mit Ozon in schlechter Ausbeute; über ω -Nitrocamphen.
7. Mit Ozon: Komppa u. Hintikka, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 937 (1914); Komppa u. Roschier, Liebigs Ann. Chem. **470**, 141 (1929).
8. Zusammenstellung: Aschan, C. **1919**, I, 284. Z. B. mit Eisessig α -Terpinylacetat: Bouchardat u. Lafont, Ann. chim. [6] **9**, 518 (1886); Barbier u. Grignard, Bull. Soc. chim. France, Mém. [4] **5**, 512, 519 (1904) u. a.
9. Über Bornylamin + HNO₂ neben anderen Reaktionsprodukten (vgl. 4). W. Hüchel u. F. Nerdel, Liebigs Ann. Chem. **528**, 57 (1937).
10. Über Fenchylamin-nitrit + HNO₂ neben anderen Reaktionsprodukten. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **362**, 187 (1908). Die Reaktion geht wahrscheinlich über α -Terpineol als Zwischenstufe, a. a. O. S. 190, so daß das Terpeneol sowohl vom Pinan-, wie Camphan-, wie Fenchantypus her zum Menthantypus hinüberleitet.
- 11a) Mit KHSO₄ Kremers, Pharm. Rev. **26**, 105 (1908); C. **1909**, I, 21; vgl. Flavitzky, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 1960 (1887).
- 11b) Über Limonenhydrochlorid + 2% KOH. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **350**, 154 (1906); F. W. Semmler, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 2190 (1895).
12. Katalytische Hydrierung mit Platin. Vavon, Compt. rend. **152**, 1675 (1911); Bull. Soc. chim. France, Mém. [4], **15**, 282 (1914); vgl. J. v. Braun u. G. Werner, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1057 (1929), die die Beobachtungen Vavons bestätigen konnten.
13. Über Limonennitroschlorid und Oxim des (-)-Carvons:

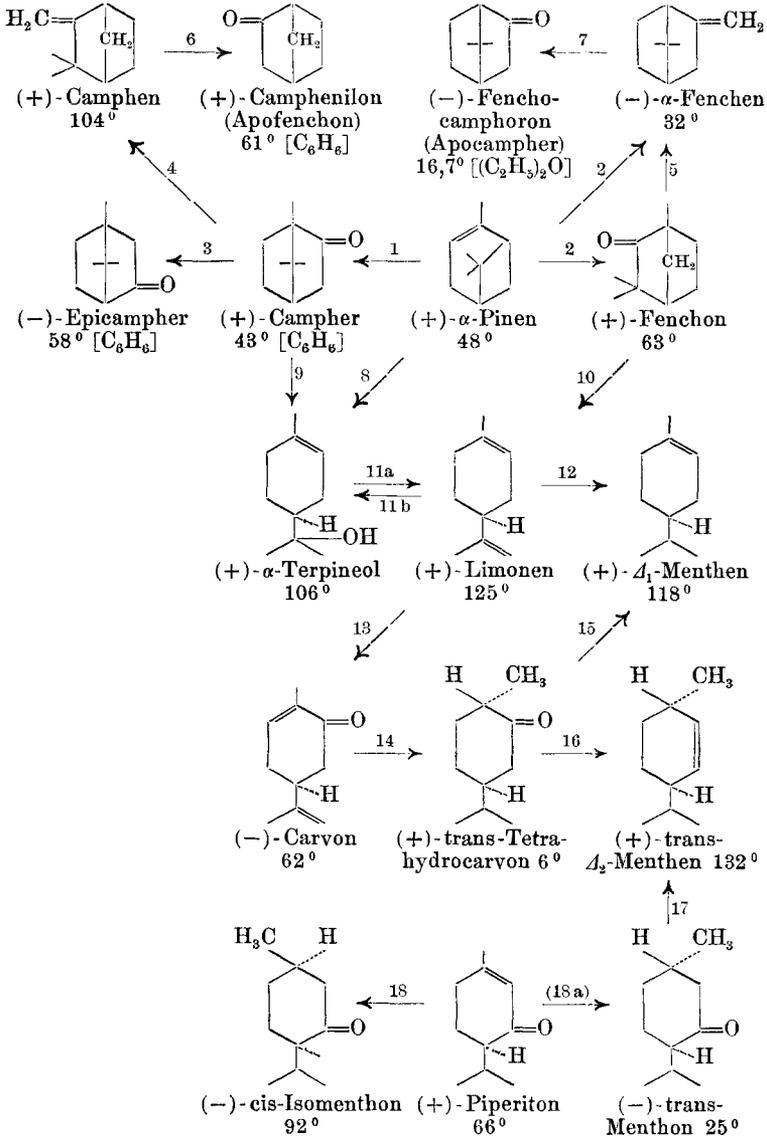


Die Doppelbindung steht daher auf der anderen Seite als beim Limonen. Tilden u. Shenstone, J. chem. Soc. (London) **31**, 558 (1877); Goldschmidt u. Zürrer, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 2220 (1885). Vgl. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **246**, 227 (1888); **270**, 175 (1892) [Oxim des (+)-Carvons aus (-)-Limonen].

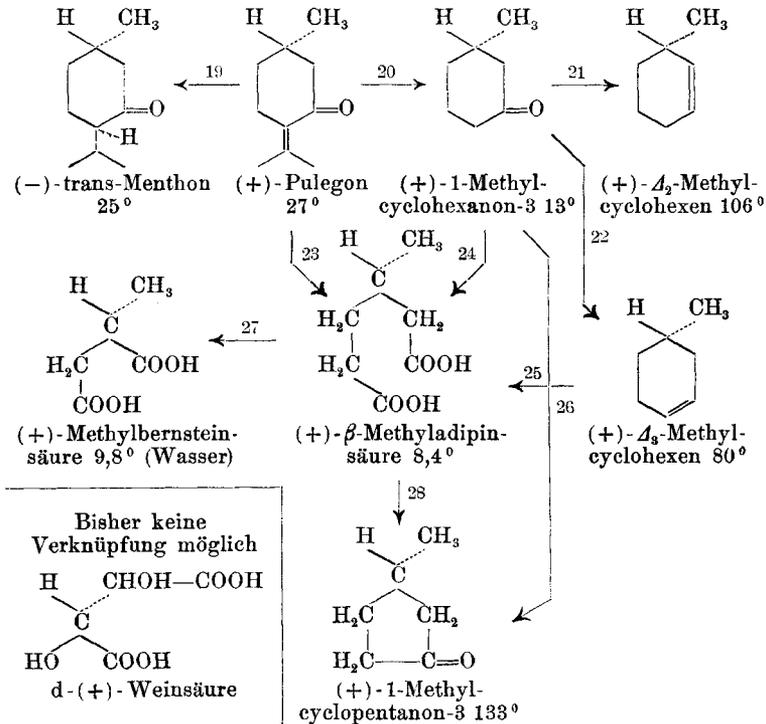
14. Vavon, Compt. rend. **153**, 68 (1911).

I. Verbindungen mit gleicher Anordnung an C₄
d-Reihe

Die Drehungen beziehen sich auf $[\alpha]_D^{20}$ und sind fast durchweg abgerundet. Es ist jeweils die höchste beobachtete Drehung eingesetzt:



II. Verbindungen mit gleicher Anordnung an C₁
d-Reihe



15.} Über Carvomenthylamin + HNO₂.

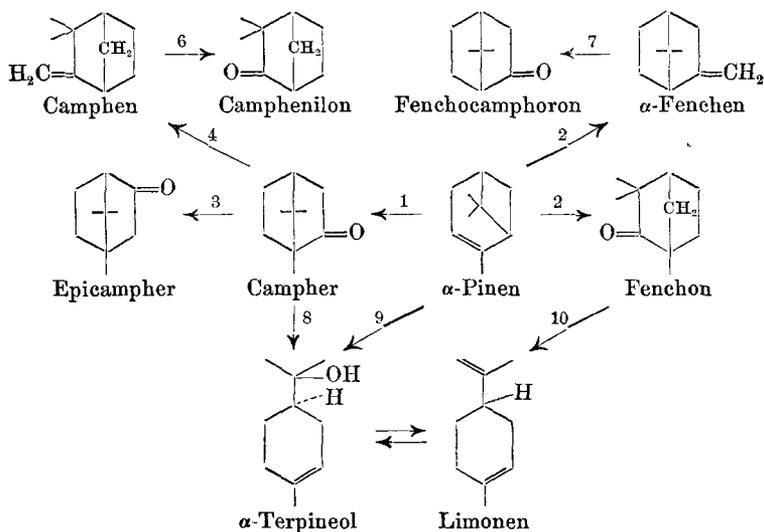
16.} W. Hückel u. E. Wilip. Der Versuch ist in der Reihe des (+)-Carvons = (-)-Tetrahydrocarvons durchgeführt worden und hat (-)-Δ₁-Menthen neben (-)-Δ₂-Menthen ergeben¹⁾.

17. 1. Über l-Menthylamin durch erschöpfende Methylierung. Wallach u. Werner, Liebigs Ann. Chem. 300, 278 (1898); später Read u. Hendry, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2549 (1938). Die Vermutung, daß in dem Wallachschen Menthen aus l-Menthylamin Δ₂-Menthen vorliegt, ist zuerst von Tschugaeff [anscheinend J. russ. phys. chem. Ges. 35, 1116 (1904) ausgesprochen worden]. Vgl. Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen S. 723 und 615.

2. Über den l-Mentholtoluolsulfonsäure-ester. W. Hückel und W. Tappe, Liebigs Ann. Chem. 543, 195, 222 (1940).

¹⁾ Die experimentellen Einzelheiten werden in anderem Zusammenhange veröffentlicht werden.

III. Formeln bicyclischer Terpene in der Schreibweise von Semmler



18. Der Weg ist bisher nur am (-)-Piperiton durchgeführt, das bei der katalytischen Hydrierung (+)-Isomenthon ergibt. Aus (+)-Isomenthon geht durch sterische Umlagerung an C_4 das (-)-Menthon hervor. Eigentlich müßte bei der Hydrierung des (-)-Piperitons auch (+)-Menthon entstehen, doch ist dessen Bildung bisher nicht nachgewiesen. J. Read u. W. J. Grubb, J. chem. Soc. (London) **1934**, 313; W. Hückel u. H. Niggemeyer, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1354 (1939)¹⁾; F. Nerdel u. W. Doll, Schimmel-Ber. **1939**, 116.
- 18a) Der Weg 18a) ist demnach unmittelbar noch nicht verwirklicht; die konfigurativen Beziehungen sind aber dennoch vollkommen sicher.
19. Die katalytische Hydrierung des Pulegons gibt (-)-Menthon neben (+)-Isomenthon, also die beiden Diastereomeren mit verschiedener Anordnung an C_4 , aber gleicher Anordnung an C_1 . Skita u. Ritter, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 3394 (1911). Dort ist irrtümlicherweise von einem teilweise „racemisiertem“ statt „invertiertem“ Menthon die Rede. Ebenda noch andere Literaturangaben über die Überführung von (+)-Pulegon in (-)-Menthol.

¹⁾ Die dort gemachte Angabe, daß neben (+)-Isomenthon (-)-Menthon entsteht, kann für optisch einheitliches (-)-Piperiton nicht zutreffen, aus dem neben (+)-Isomenthon (+)-Menthon entstehen muß. (-)-Menthon kann sich — neben einer äquivalenten Menge (+)-Menthon — nur bilden, wenn das Piperiton teilweise racemisiert ist oder während der Hydrierung eine teilweise Racemisierung eintritt.

20. Erhitzen mit Ameisensäure oder mit Wasser. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 289, 338 (1896).
- 21.) Wasserabspaltung aus 1-Methylcyclohexanol-3 vom $[\alpha]_D = -5^\circ$.
- 22.) M. Mousseron u. R. Granger, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 5, 1619 (1938).
23. Oxydation mit KMnO_4 : F. W. Semmler, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 3516 (1892); zuletzt J. v. Braun u. F. Jostes, ebenda 59, 1091 (1926). Das verwendete Pulegon hatte $[\alpha]_D + 22^\circ$.
24. Oxydation mit KMnO_4 : Wallach, Liebigs Ann. Chem. 289, 344 (1896); Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 3339 (1899).
25. Durch Oxydation: Markownikow u. Stadnikow, J. Russ. phys.-chem. Ges. 35, 1055 (1904); C. 1904, I, 1346.
26. Über das Dibromid, nachfolgende Benzilsäureumlagerung und Oxydation; Wallach, Liebigs Ann. Chem. 414, 319 (1917).
27. Abbau über (+)-Methyladipinsäure-amid, β -Methyl-1,4-diaminobutan, Dibenzoylverbindung mit PCl_5 , (+)- β -Methyl-1,4-Dibrombutan, die entsprechende Acetylverbindung und das Glycol hinweg. J. v. Braun u. F. Jostes, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1091, 1444 (1926).
28. Durch Erhitzen mit Natronkalk. F. W. Semmler, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 3517 (1892) oder mit Kalk: Wallach, ebenda 32, 3339 (1899); Zelinsky, ebenda 35, 2489 (1902).