

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und
Technischen Hochschule Breslau

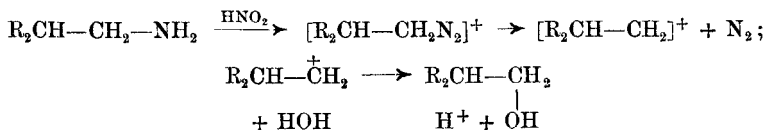
Über die Umsetzung von Aminen mit salpetriger Säure

Von **Walter Hückel** und **Elmar Wilip**

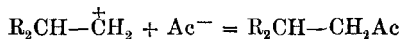
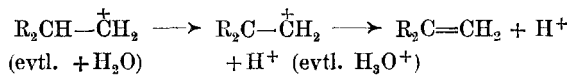
(Eingegangen am 10. Februar 1941)

1. Cyclohexylamin und salpetrige Säure in wäßrig- alkoholischer Lösung

Der Verlauf der Reaktion zwischen primären aliphatischen und alicyclischen Aminen und salpetriger Säure, die im allgemeinen Alkohol und ungesättigten Kohlenwasserstoff nebeneinander liefert, wird meist folgendermaßen formuliert¹⁾: Wie in der aromatischen Reihe entsteht zunächst eine Diazoniumverbindung, die hier aber sehr labil ist; ihr Kation verliert Stickstoff, und das hinterbleibende Kation mit der positiven Ladung am Kohlenstoff reagiert entweder mit Wasser unter Bildung von Alkohol und Wasserstoffion, oder es verliert — entweder spontan oder in einem Zusammenstoß mit einem Wassermolekül — ein Proton am Nachbarkohlenstoff, wobei ungesättigter Kohlenwasserstoff entsteht. Schließlich kann auch das Anion der Säure, die zum Freimachen der salpetrigen Säure gedient hat, an das Kation herantreten und einen Ester liefern:



¹⁾ z. B. F. C. Whitmore u. Langlois, J. Amer. chem. Soc. 54, 3441 (1932).

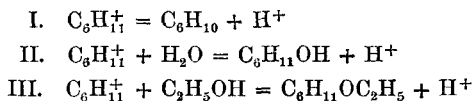


Bei dieser Formulierung ist das Diazonium-kation, wie das Kation mit der positiven Ladung am Kohlenstoff, das übrigens auch, ehe es weiter reagiert, Umlagerungen erleiden kann, gewissermaßen nackt geschrieben, und auf die es umgebenden Lösungsmittelmoleküle keine Rücksicht genommen. Da die beiden Hauptreaktionen nachher mit dem Lösungsmittel erfolgen, ist, sofern die Versuche in schwach saurer wäßriger Lösung durchgeführt werden, die Frage nach dem Solvatationszustand des intermediär gebildeten Ions ohne Belang. Sie kann aber Bedeutung erlangen, wenn die Reaktion in stärker konz. Säuren oder in wäßrig-alkoholischer Lösung durchgeführt wird. In letzterem Falle ist, ebenso wie in der aromatischen Reihe, mit Ätherbildung zu rechnen; freilich scheint eine Bildung von aliphatischen oder alicyclischen Äthern auf diesem Wege bisher nicht beschrieben zu sein.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Waldensche Umkehrung wurde nun zunächst versucht, ob überhaupt in der alicyclischen Reihe mit Hilfe der Diazoreaktion in absolut-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Essigsäure Äther zu gewinnen ist. Das als Beispiel gewählte Cyclohexylamin setzte sich jedoch weder in Methyl- noch in Äthylalkohol um. Daraufhin wurde in mit etwas Wasser verd. Lösungen gearbeitet. Der Umsatz desamins mit der salpetrigen Säure trat nur in geringem Umfange ein, aber das Reaktionsprodukt enthielt zweifellos Cyclohexyläther neben Cyclohexen und Cyclohexanol. Im Anschluß an diese Beobachtung wurde nun systematisch die Reaktion in Lösungen von verschiedenem Alkoholgehalt untersucht. Das bemerkenswerteste Ergebnis dieser Untersuchungen ist die Feststellung, daß schon ein geringer Zusatz von Alkohol zur Entstehung merklicher Mengen von Cyclohexyläther neben Cyclohexanol führt, die vielmal größer sind, als dem Mengenverhältnis Alkohol: Wasser in der Lösung entspricht. Die Ausbeute an Äther steigt mit wachsendem Alkoholgehalt, der gleichzeitig die Menge des umgesetzten Cyclohexylamins herabdrückt, an. Doch geht diese Steigerung

nicht beliebig weit; eigenartigerweise ändert sich das Verhältnis Cyclohexyläther:Cyclohexanol, das in 25^o/_o-igem Alkohol ungefähr 1:1 ist, mit steigendem Alkoholgehalt kaum mehr weiter zugunsten des Äthers. Vergleicht man die bei der Umsetzung in 5^o/_o-igem und 25^o/_o-igem Alkohol gefundenen Zahlen, so sieht es so aus, als ob der Alkohol mit einer rund 8—10-mal größeren Geschwindigkeitskonstante reagiert als das Wasser. Bei etwa 50-fachem molaren Überschuß von Wasser (= 5^o/_o-iger Alkohol) bilden sich rund 5-mal so viel Mole Cyclohexanol wie Cyclohexyläther, bei etwa 8-fachem Überschuß (25^o/_o-iger Alkohol) stehen die gleichen Reaktionsprodukte im ungefähren Verhältnis 1:1¹⁾. Bei weiterer Zunahme der Alkoholkonzentration muß sich nun aber das Geschwindigkeitskonstanten-Verhältnis $k_{C_6H_5OH}:k_{H_2O}$ plötzlich sehr stark ändern, denn in 50^o/_o-igem Alkohol, in dem rund 2¹/₂ Mole Wasser auf 1 Mol Alkohol kommen, ist das Verhältnis mit $\frac{20,3}{16,2}$ kaum verschieden von dem für 25^o/_o-igen geltenden $\frac{20,0}{17,7}$.

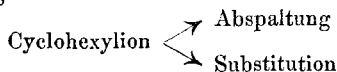
Aber auch sonst kommt man nicht mit der einfachen Annahme durch, daß einfach der Alkohol mit einer 8—10-mal größeren Geschwindigkeit mit dem Cyclohexylon $C_6H_{11}^+$ reagiert als das Wasser. Denn das Cyclohexylon erleidet ja noch den Zerfall in H^+ und C_6H_{10} , und diese Reaktion wird nun durch Alkoholzusatz fast gar nicht beeinflußt. Von dem umgesetzten Cyclohexylamin ist der in Cyclohexen übergehende Bruchteil in 5^o/_o-igem und in 75^o/_o-igem Alkohol fast derselbe und nur wenig höher als beim Umsatz in wäßriger Lösung. Wenn es lediglich auf das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Konkurrenzreaktionen



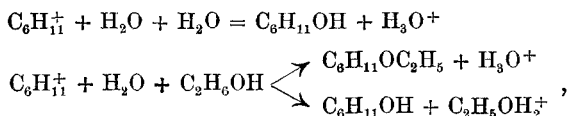
¹⁾ Für den Methylalkohol scheint, wie ein orientierender Versuch zeigte, das Verhältnis von Äther:Alkohol etwas ungünstiger zu sein als für den Äthylalkohol; bei einem Verhältnis von rund 5 Mol H_2O :1 Mol CH_3OH betrug es $\frac{16,5}{24,5}$. Die Menge nicht umgesetzten Amins ist beim Methylalkohol verhältnismäßig kleiner als beim Äthylalkohol.

ankäme, müßte, falls die Geschwindigkeitskonstante von III 8—10-mal größer ist als die von II, die nach I umgesetzte Menge bei Gegenwart von Alkohol stark abnehmen und mit steigendem Alkoholgehalt deutlich absinken. Das ist aber nicht der Fall.

Es sieht im Gegenteil so aus, als ob das Geschwindigkeitsverhältnis der zum Cyclohexen führenden Abspaltungsreaktion und der Substitutionsreaktion in wäßriger und wäßrig-alkoholischer Lösung ungefähr das gleiche ist. Dann kann aber der Alkohol am Cyclohexylion nicht in einer unabhängigen Konkurrenzreaktion neben dem Wasser angreifen. Die in Konkurrenz mit der Cyclohexenbildung stehende Substitutionsreaktion muß vielmehr zunächst, nämlich an der Stelle, wo die Gabelung



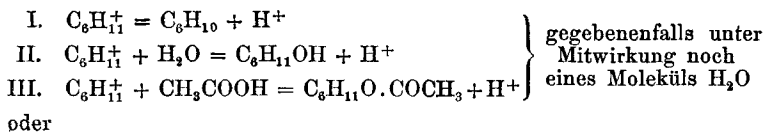
eintritt, in wäßriger und wäßrig-alkoholischer Lösung dieselbe sein und die Konkurrenz zwischen Alkohol und Wasser erst in einer späteren Phase der Substitutionsreaktion einsetzen. Wie aber der Verlauf im einzelnen zu denken ist, ob der Substitutionsvorgang letzten Endes vielleicht das Ergebnis eines Dreierstoßes ist:



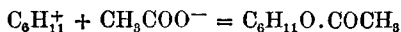
oder ob er noch anders verläuft, darüber lassen sich nur Vermutungen anstellen.

Bemerkenswert ist, daß eine Veränderung in der Konzentration der Essigsäure in rein wäßriger Lösung sich ganz anders auswirkt als der Zusatz von Alkohol. Die Menge des gebildeten Cyclohexens geht stark zurück zugunsten der Bildung von Cyclohexylacetat. Bei einem molaren Verhältnis von rund 30 Mol Wasser: 1 Mol Essigsäure bildet sich etwa 20-mal so viel Cyclohexanol wie Acetat, bei einem molaren Verhältnis von rund 3 Mol Wasser: 1 Mol Essigsäure nur noch $2\frac{1}{2}$ -mal so viel Cyclohexanol wie Cyclohexylacetat, während gleichzeitig die Menge Cyclohexen fast auf die Hälfte herab-

geht. Wasser und Essigsäure bzw. Acetation scheinen also hiernach unmittelbar in Konkurrenzreaktion mit dem Cyclohexylon zu treten, so daß sich hier tatsächlich drei Reaktionen nebeneinander abspielen:



oder



Als Ausgangspunkt diente die Umsetzung des Cyclohexylamins mit salpetriger Säure in 10%iger Essigsäure, die folgendermaßen durchgeführt wurde.

50 g Cyclohexylamin, über festem Kaliumhydroxyd getrocknet und destilliert, Sdp. 132,5—134°, (= rund $\frac{1}{2}$ Mol) wurden in 35 g Eisessig + 275 g Wasser gelöst und mit einer konz. Lösung von 40 g reinem Natriumnitrit (= 0,58 Mol) in 40 ccm Wasser versetzt (= 0,58 Mol CH_3COOH + insgesamt 17,5 Mol H_2O). Das Reaktionsgefäß bildete ein mit eingeschlifftem Rückflußkühler versehener Rundkolben von 1 Liter Inhalt; der Kühler war durch ein Gasableitungsrohr mit einer durch Aceton-Kohlensäure gekühlten Falle verbunden, um Verluste an Cyclohexen zu vermeiden. Die Reaktion wurde durch 2-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen, nicht umgesetztes Amin mit Schwefelsäure ausgeschüttelt. Aus der schwefelsauren Lösung wurde das Amin durch Lauge in Freiheit gesetzt, ausgeäthert, getrocknet und ausgewogen. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung durchgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und dann durch Destillation an der Widmer-Spirale in 2 Fraktionen zerlegt. Bis 90° gehen Äther und Cyclohexen über (I), Cyclohexanol und Cyclohexylacetat bleiben zurück.

I wurde in einem Meßkolben mit Äther auf 250 ccm aufgefüllt und mit einer n/10-methylalkoholischen Bromlösung titriert. Zu der so gefundenen Menge Cyclohexen wurde die in der Falle aufgefangene Menge hinzugezählt.

II wurde ausgewogen. Dann wurde in einer abgewogenen Menge der aktive Wasserstoff nach Zerewitinoff in der von

B. Flaschenträger angegebenen Mikroapparatur unter Verwendung einer aus Methylmagnesiumbromid bestehenden Grignard-Lösung bestimmt¹⁾, in einer anderen Probe das Cyclohexylacetat durch alkoholische Lauge verseift und in der üblichen Weise die Verseifungszahl ermittelt.

Bei den Versuchen mit Alkoholzusatz wurde in der nun auch Cyclohexyläther enthaltenden Fraktion II die Äthoxygruppe in einer Mikroapparatur nach Zeisel bestimmt.

Außer den quantitativ bestimmten Reaktionsprodukten bildet sich ein wenig Cyclohexennitrosit vom Schmp. 150°; dessen Menge ist aber so gering, daß sie außer Betracht bleiben kann. Wahrscheinlich entsteht auch ein wenig Cyclohexanon infolge der oxydierenden Wirkung der salpetrigen Säure auf das Cyclohexanol, doch sind auch hier die gebildeten Mengen, die sich einem einfachen Nachweis entziehen, sicher so gering, daß sie auf die hier interessierenden Versuchsergebnisse keinen Einfluß haben.

In der beschriebenen Weise wurde die Umsetzung des Cyclohexylamins in folgenden Lösungen untersucht:

| | |
|--|--|
| 10 ⁰ / ₀ -ige Essigsäure, | |
| 50 ⁰ / ₀ -ige „ | „ |
| 5 ⁰ / ₀ -iger Äthylalkohol | + 10 ⁰ / ₀ -ige Essigsäure |
| 25 ⁰ / ₀ -iger „ | + 10 ⁰ / ₀ -ige „ |
| 50 ⁰ / ₀ -iger „ | + 10 ⁰ / ₀ -ige „ |
| 75 ⁰ / ₀ -iger „ | + 10 ⁰ / ₀ -ige „ |
| 25 ⁰ / ₀ -iger Methylalkohol | + 10 ⁰ / ₀ -ige „ |

Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten²⁾ (vgl. die Tabelle S. 27):

2. l-Menthylamin und salpetrige Säure in wäßrig-alkoholischer Lösung

Die Umsetzung des l-Menthylamins mit salpetriger Säure in wäßrig-alkoholischer Lösung gibt einen weiteren Hinweis dafür, daß der Alkohol in anderer Weise in den Reaktionsgang eingreift als das Wasser. Während nämlich in wäßriger Lösung aus l-Menthylamin praktisch nur reines l-Menthol entsteht, also keine Waldensche Umkehrung eintritt, ist der in wäßrig-alkoholischer Lösung gebildete Menthyläthyläther nicht ein-

¹⁾ W. Hüchel u. E. Wilip, J. prakt. Chem. [2] 156, 95 (1940).

²⁾ Die genauen analytischen Belege sind in der Dissertation von Elmar Wilip, Universität Breslau 1941, enthalten.

| Reaktionsbedingungen Mengen in g angegeben | 10% CH ₃ COOH | | | | | | |
|--|--------------------------|-------|----------------------------------|-------|-------|-------|--------------------|
| | CH ₃ COOH | | C ₂ H ₅ OH | | | | CH ₃ OH |
| | 10% | 50% | 5% | 25% | 50% | 75% | 25% |
| Nicht umgesetztes C ₆ H ₁₁ NH ₂ | 4,91 | 1,70 | 7,21 | 15,95 | 18,40 | 19,13 | 12,30 |
| C ₆ H ₁₀ | 9,63 | 6,42 | 11,4 | 10,61 | 11,22 | 10,92 | 11,8 |
| C ₆ H ₁₁ OH | 33,79 | 27,61 | 21,48 | 8,89 | 8,13 | 6,53 | 12,24 |
| C ₆ H ₁₁ OC ₂ H ₅ bzw. C ₆ H ₁₁ OCH ₃ | — | — | 5,62 | 12,79 | 13,01 | 12,50 | 9,43 |
| C ₆ H ₁₁ OCOCH ₃ | 2,27 | 15,48 | 1,69 | 0,75 | 0,29 | 0,33 | 1,08 |

Umrechnung in Molprocente (abgerundete Zahlen):

| | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|-----------------------------|
| CH ₃ COOH | 1,17 | 1,17 | 1,17 | 1,17 | 1,17 | 1,17 | 1,17 |
| H ₂ O | 35 | 3,88 | 33,2 | 26,2 | 17,5 | 8,7 | 26,2 |
| C ₂ H ₅ OH | — | — | 0,68 | 3,4 | 6,8 | 10,3 | 4,9 (CH ₃ OH) |
| C ₆ H ₁₁ NH ₂ | 9,9 | 3,6 | 14,6 | 32,2 | 37,1 | 38,6 | 24,8 |
| C ₆ H ₁₀ | 23,5 | 15,6 | 27,8 | 25,9 | 27,4 | 26,6 | 28,7 |
| C ₆ H ₁₁ OH | 67,5 | 55,2 | 42,9 | 17,7 | 16,2 | 13,1 | 24,5 |
| C ₆ H ₁₁ OC ₂ H ₅ | — | — | 8,8 | 20,0 | 20,3 | 19,5 | 16,5 (OCH ₃) |
| C ₆ H ₁₁ OCOCH ₃ | 3,2 | 21,8 | 2,6 | 1,1 | 0,4 | 0,5 | 1,5 |
| Summe in %: | 104 | 96 | 97 | 97 | 101 | 99 | 96 |

heitlich, sondern besteht, wie aus seiner Drehung hervorgeht, aus l-Menthyläthyläther und d-Neomenthyläthyläther. Das Wasser rückt einfach in die durch den Fortgang des Stickstoffs gerissene Lücke ein; der Alkohol nähert sich, wenigstens teilweise, auch von der anderen, durch die Isopropylgruppe abgeschirmten Seite des Ringes und bewirkt so die Änderung in der Konfiguration. Es ist hier in erheblichem Umfange Waldensche Umkehrung eingetreten. Menthen entsteht in wäßrig-alkoholischer Lösung ebenso nur in Spuren wie in rein wäßriger Lösung.

1. Versuch. Aus 13,5 g l-Menthylaminhydrochlorid ($[\alpha]_D = -35,4^\circ$ in H₂O), entsprechend 10,92 g l-Menthylamin, wurde mit Natronlauge das Amin in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen und der Äther abdestilliert. Das Amin wurde in einer Mischung von 8 g Essigsäure, 36 g Wasser und 36 g Alkohol (= rund 10%-ige Essigsäure in 50%igem Alkohol) gelöst, mit 9,2 g festem Natriumnitrit versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erwärmt. Dann wurde alkalisch gemacht, 10 Minuten gekocht, um entstandenes Acetat zu verseifen, ausgeäthert, das nicht

umgesetzte Amin mit Schwefelsäure ausgeschüttelt (4,2 g) und das Reaktionsprodukt i. V. destilliert (6,3 g). Eine Zeisel-Bestimmung ergab 5,2% Äthoxyl = 18,5% Menthyläther, eine Zerewitinoff-Bestimmung 9% Hydroxyl, entsprechend 83,1% Menthol, das beim Abkühlen auf 0° z. T. auskrystallisierte.

$d_4^{20} = 0,8666$. α_D im 1 dm-Rohr $-25,0^\circ$; daraus $[\alpha]_D = -28,8^\circ$

Die Drehung ist also niedriger als die des Menthols und viel niedriger als die des l-Menthyläthyläthers. Da eine Probe Brom nicht entfärbte, kann die Gegenwart von rechtsdrehendem Menthen nicht die Ursache sein.

2. Versuch. Um größere Mengen des Menthyläthyläthers zu gewinnen, wurde der Versuch mit 46 g l-Menthylaminhydrochlorid $[\alpha_D] = -34,6^\circ$, entsprechend 38 g l-Menthylamin, wiederholt. Diesmal wurden 27,5 g Reaktionsprodukt erhalten, etwas über 10 g Amin waren nicht umgesetzt worden. Das Reaktionsprodukt drehte $-22,25^\circ$ im 1 dm-Rohr. Durch Umsetzung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin während 72 Stunden wurde l-Menthol entfernt und als Dinitrobenzoat, Schmp. 153° , $[\alpha]_D$ in Chloroform $-78,8^\circ$, charakterisiert; vom gebildeten Dinitrobenzoat wurde der Menthyläthyläther im Hochvakuum abdestilliert. Erhalten wurden 5 g; $[\alpha]_D = -30^\circ$. Das Menthol war immer noch nicht vollständig herausgeholt; der Äthoxylgehalt lag bei 9,4% = etwa 33% Äther; durch Bromtitration wurden noch geringe Mengen Menthen (5%) festgestellt. Nach Destillation über Natrium und Abtrennen eines Vorlaufs $\alpha_D - 48^\circ$, Äthoxyl 19,1%. Der durch Spaltung mit Natriumäthyl erhaltene Alkohol wurde mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid verestert. Rohprodukt Schmp. 126° , $[\alpha]_D$ in $\text{CHCl}_3 - 48,4^\circ$. Fraktionierte Krystallisation aus verd. Aceton ergab Dinitrobenzoat des l-Menthols Schmp. 150° (statt 153°), $[\alpha]_D - 74,1^\circ$ (statt -79°) und des d-Neomenthols Schmp. 146° (statt 153°), $[\alpha]_D + 18,2^\circ$ (statt $+23^\circ$) im ungefähren Verhältnis 3 : 1. (Nach der Drehung des Äthers etwa 2 : 1.)

3. trans-Carvomenthylamin I (= l-Neocarvomenthylamin) und salpetrige Säure.

Die Reaktion zwischen trans-Neocarvomenthylamin und salpetriger Säure ist zwar schon von Johnston und Read¹⁾

¹⁾ J. chem. Soc. (London) 1934, 232.

durchgeführt worden. Die Untersuchung dieser Forscher geht aber dabei ungeachtet dessen, daß ihnen die Trennung von Carvomenthol und Neocarvomenthol, die dabei entstehen, gelang, nicht so weit ins einzelne, daß sämtliche entstehenden Reaktionsprodukte als mit Sicherheit erfaßt gelten können.

Die Umsetzung des trans-Carvomenthylamins I, das im räumlichen Bau dem Neomenthylamin entspricht, wurde nun aus zwei Gründen erneut untersucht. Einmal sollte festgestellt werden, ob sich dabei wie beim Neomenthylamin in anomalem Reaktionsverlauf ein tertiärer Alkohol, der hier das p-Menthanol-1 sein mußte, bildet. Ferner sollte die Untersuchung des bei der Reaktion gebildeten Kohlenwasserstoffs, der Δ_1 - wie Δ_2 -Menthen oder auch ein Gemenge von beiden sein kann, Aufschluß über die konfigurativen Beziehungen zwischen der Carvomenthol- und der Mentholreihe ergeben. Ein solcher war zu erwarten, falls der Kohlenwasserstoff Δ_2 -Menthen enthält, das auch aus Menthol und Neomenthylamin erhältlich ist und so die Brücke zwischen der Menthol- und Carvomentholreihe zu schlagen berufen erscheint.

Was die erste Frage anbelangt, so gab der Versuch keine Anhaltspunkte für die Entstehung des p-Menthanols-1. Für die bei der Umsetzung des Neomenthylamins beobachtete anomale Bildung des p-Menthanols-4 ist also die Nachbarschaft der raumerfüllenden cis-ständigen Isopropylgruppe verantwortlich zu machen. Diese verhindert, wie bereits früher auseinandergesetzt¹⁾, auch die Bildung von Neomenthol, während das stereoisomere Menthol, wenn auch nur in geringem Umfange, unter Waldenscher Umkehrung entsteht. Beim Neocarvomenthylamin-I ist die letztgenannte Reaktion, die hier zum Carvomenthol-II führt, ausgesprochen die Hauptreaktion; daneben sind aber doch erhebliche Mengen Carvomenthol I entstanden, dessen Bildung hier durch die cis-ständige Methylgruppe nicht vollständig unterbunden wird.

Der Versuch ergab gleichzeitig eindeutig den gesuchten konfigurativen Zusammenhang zwischen Carvomenthol- und Mentholreihe. Der neben den beiden trans-Carvomentholen entstandene Kohlenwasserstoff erwies sich als ein Gemisch von

¹⁾ W. Hüchel, Liebigs Ann. Chem. 533, 41 (1937).

Δ_1 - und trans Δ_2 -Menthen, von dem letzteres, wie sich nach der Racemisierung des Δ_1 -Menthens durch alkoholische Toluolsulfonsäure¹⁾ ergab, fast 20% ausmacht. Das ist ungefähr der gleiche Gehalt an Δ_2 -Menthen, wie ihn das aus Neomenthylamin und salpetriger Säure entstehende Menthen, das überwiegend aus Δ_3 -Menthen besteht, aufweist. Die Racemisierung des Δ_1 -Menthens im ursprünglichen Reaktionsprodukt ist ungefähr dieselbe wie die des aus Neomenthylamin gebildeten Δ_3 -Menthens. Das aus dem hier verarbeiteten linksdrehenden Carvomenthon (Tetrahydrocarvon) erhaltene Δ_2 -Menthen drehte nach links, während das früher aus dem l-Menthol dargestellte nach rechts dreht. Linksdrehendes Carvomenthon und linksdrehendes Menthen gehören also verschiedenen sterischen Reihen an. Denkt man sich im trans-Menthen die Ketogruppe von der 3-Stellung in die 2-Stellung verschoben, so wechselt die Drehung ihr Vorzeichen²⁾.

Beschreibung der Versuche

Das Neocarvomethylamin war durch katalytische Hydrierung des trans-Carvomenthonoxims, Schmp. 100—101°, $[\alpha]_D^{20} = 42,3^\circ$, in Eisessig mit Platinmohr nach Willstätter gewonnen worden. Das Oxim entspricht dem trans-Carvomenthon, $\alpha_D =$ etwa $-7,5^\circ$, das als Hauptprodukt bei der katalytischen Hydrierung von d-Carvon, $[\alpha]_D = +61^\circ$, entsteht. Die Reinigung erfolgte über das Hydrochlorid, das mehrmals aus Essigester umkristallisiert wurde.

$C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HCl$ in H_2O . 0,1386 g zu 5 ccm gelöst, $\alpha_D = -1,82^\circ$ bei 19° im 2 dm-Rohr; daraus $[\alpha]_D^{19} = -32,8^\circ$. 2,779 g zu 5 ccm gelöst, $\alpha_D = -3,41^\circ$, daraus $[\alpha]_D^{19} = -31,4^\circ$. (Johnston und Read geben $[\alpha]_D^{16} = -31,9^\circ$ an.)

15,8 g Amin wurden in 70 ccm 10%iger Essigsäure gelöst, mit 8 g Natriumnitrit in konz. wäßriger Lösung versetzt und bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen, mit verd. Salzsäure, Wasser und Sodalösung durchgeschüttelt, getrocknet und destilliert.

¹⁾ W. Hückel, W. Tappe u. G. Legutke, Liebigs Ann. Chem. **543**, 197 (1940).

²⁾ Vgl. dazu W. Hückel, Konfigurative Beziehungen in der Terpenreihe. J. prakt. Chem. [2] **157**, 225 (1941).

Sdp.₁₂ I. 58—60° 4 g; II. 61—65° 1,4 g; III. 65—78° 1,3 g;

IV. 92—98° 4,7 g; V. Rückstand 0,7 g

Es sind also Menthen und Carvomenthol zu gleichen Teilen entstanden.

Menthen. Fraktion I hatte nach 20 Minuten langem Kochen über Natrium und folgender Destillation die Konstanten: $d_4^{20} = 0,8125$, $\alpha_D = -61,23^\circ$; daraus $[\alpha]_D^{20} = -75,4^\circ$. Durch 4-stündiges Kochen mit 3 g Toluolsulfonsäure in 10 ccm Alkohol auf dem Wasserbad ging die Drehung des erneut über Natrium destillierten Kohlenwasserstoffs auf $\alpha_D = -19,28^\circ$ bei $d_4^{21} = 0,8185$; daraus $[\alpha]_D^{20} = -23,55^\circ$ zurück. Das Menthen enthält mithin 18% trans- A_2 -Menthen. Da das A_1 -Menthen eine Drehung von $\alpha_D = 96^\circ$ hat, ist der bei der Umsetzung erhaltene Anteil an A_1 -Menthen in mäßigem Umfange racemisiert. Die Zusammensetzung des erhaltenen Menthens entspricht ebenso wie der Umfang der Racemisierung ungefähr den Ergebnissen bei der Umsetzung des Neomenthylamins mit salpetriger Säure. Das Verhältnis Menthen : Alkohol ist aber beim Neocarvomenthylamin wesentlich günstiger für den Alkohol.

Carvomenthol. Der Destillationsrückstand V, in dem das trans-Carvomenthol II angereichert sein mußte, gab bei der Umsetzung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin einen Ester, der nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Methanol in einer Menge von etwas über 1 g erhalten wurde, bei 108° schmolz und auch nach seiner Drehung praktisch reines trans-Carvomenthol II-dinitrobenzoat war: 1,068 g in 100 ccm CHCl_3 , $[\alpha]_D^{21} = +50,1^\circ$ (Johnston und Read geben Schmp. 107°, $[\alpha]_D = +52,8^\circ$ an).

Die Fraktion 4, von der 4 g verarbeitet wurden, setzte sich mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin fast vollständig um. Da tertiäre Alkohole mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin entweder gar nicht oder nur außerordentlich langsam reagieren, und p-Menthanol-4 auch mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid auf diese Weise nicht in Reaktion zu bringen ist, spricht der glatte Umsatz gegen die Anwesenheit nennenswerter Mengen von p-Menthanol-1. Auch die Aufarbeitung des gebildeten Esters gab keine Anhaltspunkte für die Gegenwart etwa gebildeten Dinitrobenzoats vom p-Menthanol-1, das inaktiv sein muß. Das

Reaktionsprodukt, mit Äther aufgenommen, mit Schwefelsäure durchgeschüttelt, mit Bicarbonatlösung gewaschen, nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers mit Petroläther angerieben, gab an diesen nur wenig unveresterten Alkohol ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des Rückstandes aus Methanol wurde eine Trennung in zwei optisch aktive, entgegengesetzt drehende Ester erreicht, von denen der des Carvomenthols praktisch rein, der des Neocarvomenthols annähernd rein erhalten wurde:

| | Schmp. | α_D in Chloroform |
|---|--------|--------------------------|
| Dinitrobenzoat des Carvomenthols (= trans-Carvomenthol II) | 107° | +48,3° etwa 2 g |
| Dinitrobenzoat des Neocarvomenthols (= trans-Carvomenthol I) | 123° | -12,6° etwa 0,8 g |

In den Mutterlaugen steckt überwiegend noch das Dinitrobenzoat des Neocarvomenthols, für das Johnston und Read Schmelzpunkt 129°, $\alpha_D = -22,6^\circ$ angeben. Unter Berücksichtigung der ganz überwiegend aus dem trans-Carvomenthol II bestehenden Fraktion V ist das Verhältnis trans-Carvomenthol II: Carvomenthol I schätzungsweise 3:1, also ist überwiegend Walden-sche Umkehrung eingetreten¹⁾.

Die geringen Mengen nicht in Reaktion getretenen Alkohols hatten ein $\alpha_D = +3,6^\circ$ und waren einer nochmaligen Veresterung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid zugänglich, die nunmehr vollständig verlief. Auch hier lag wieder ein Gemisch der beiden trans-Carvomenthole vor, in dem das Carvomenthol II überwiegt, dessen Dinitrobenzoat wieder fast rein — Schmp. 106°, $\alpha_D = +49,6^\circ$ — herausgearbeitet wurde.

¹⁾ Johnston u. Read haben aus dem Drehwert des rohen Alkohols früher auf ein Mengenverhältnis 3:2 geschlossen; die Richtigkeit dieser Schätzung ist bereits früher [W. Hückel, Liebigs Ann. Chem. 533, 11 (1937)] bezweifelt worden. Der damals geäußerte Zweifel hat sich auf Grund der hier durchgeführten Trennung der Ester als berechtigt erwiesen.