

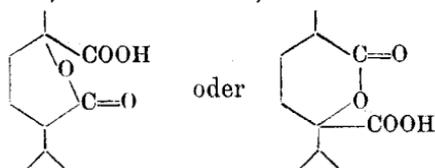
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und
Technischen Hochschule Breslau

Die Oxydation des trans- Δ_2 -Menthens¹⁾

Von **Walter Hückel** und **Kurt Kümmerle**

(Eingegangen am 1. Februar 1942)

Die Konstitution des trans- Δ_2 -Menthens ist seinerzeit²⁾ durch oxydativen Abbau des aus ihm erhaltenen trans-2,3-Menthandiols mittels Permanganat bewiesen worden, bei dem neben anderen, nicht näher untersuchten Reaktionsprodukten die Lactonsäure³⁾ erhalten wurde, deren Bildung bei gleich-



zeitigem vollständigem Fehlen der sogenannten Oxymenthylsäure den Beweis für die Lage der Doppelbindung abgab. Das Ergebnis der damals angestellten Versuche war aber wegen der verhältnismäßig geringen Menge, in der diese Säure rein herausgearbeitet werden konnte, nicht restlos befriedigend. Auffallend war es, daß die sonst so häufig gute Resultate gebende Oxydation mit Permanganat, die beispielsweise beim reinen trans- Δ_2 -Octalin eine fast quantitative Ausbeute an Dicarbonsäure ergibt, hier so weitgehend versagt. Deswegen ist in der vorliegenden Arbeit die Oxydation des trans- Δ_2 -Menthens mit einem anderen Oxydationsmittel, nämlich Bleitetraacetat, untersucht worden; inwieweit der verschiedene Chemis-

¹⁾ Aus der Dissertation von Kümmerle, Breslau 1942 (nur in Maschinenschrift).

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 543, 222 (1940).

³⁾ In den a. a. O. S. 223 für diese Säure gegebenen Formeln steht eine CH_2 -Gruppe zuviel.

mus bei den verschiedenen Oxydationsmitteln für das Ergebnis der Oxydation von Bedeutung ist, war eine dabei gleichzeitig ins Auge gefaßte Frage.

Die Oxydation mit Bleitetraacetat beweist ebenfalls eindeutig die Lage der Doppelbindung in Δ_2 -Stellung. Qualitativ entsprechen die erhaltenen Reaktionsprodukte den Erwartungen, die nach den Versuchen von Criegee am Cyclohexen und anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen gemacht werden können. Es wird die Doppelbindung unter Anlagerung von zwei Acetoxylen angegriffen, außerdem findet Substitution an einem der Doppelbindung benachbarten C-Atom unter Bildung des Acetats eines α, β -ungesättigten Alkohols statt. Bei der Verseifung dieses Acetats und nachfolgender Hydrierung entsteht ein tertiärer Alkohol, der durch sein Phenylurethan als p-Menthanol-1 identifiziert werden konnte (daneben können noch geringe Mengen eines Stereoisomeren vorhanden sein; die Gegenwart von etwas p-Menthanol-4 ist nicht ausgeschlossen). Bei Versuchen, diesen Alkohol mit Chromsäure zu oxydieren, entstand auch nicht die Spur eines Ketons, das hätte gebildet werden müssen, wenn Δ_3 -Menthen zugegen gewesen wäre. In geringer Menge wurde in den am höchsten siedenden Fraktionen des Reaktionsproduktes ein Triacetat aufgefunden, das ein acetylierter Glykolsäureester eines monoacetylierten 2,3-Diols ist. Bisher ist ein solches Triacetat nur bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen beobachtet worden. Nach den Vorstellungen, die Criegee über die Bildung von Glykolsäureester entwickelt hat, ist aber eine solche Konjugation keine notwendige Vorbedingung für ihre Entstehung, was hier experimentell auch erwiesen wird. Vergleicht man die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse beim trans- Δ -Menthen und die von Criegee¹⁾ für das Cyclohexen angegebenen Zahlen miteinander, so ergibt sich folgendes Bild.

Beim Cyclohexen werden umgesetzt 33%, beim trans- Δ_2 -Menthen nur 25%.

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 481, 285. 1930. Im einzelnen sind die Zahlen folgende: 100 g Cyclohexen ($\sim 1,2$ Mol): 40,4 g Mono- ($\sim 0,3$ Mol), 24,0 g ($\sim 0,1$ Mol) Diacetat. 56 g Δ_2 -Menthen ($\sim 0,4$ Mol): 11,1 g Mono- ($\sim 0,06$ Mol), 10,8 g ($\sim 0,04$ Mol) Diacetat.

Das Mengenverhältnis Monoacetat des ungesättigten Alkohols zu Diacetat des Diols ist beim Cyclohexen 1,7, beim Δ_2 -Menthen 1 zu 1; auf molare Mengenverhältnisse umgerechnet sind die Zahlen 3 und 1,5. Beim Cyclohexen sind vier neben der Doppelbindung stehende, durch die Acetoxygruppe substituierbare Wasserstoffatome vorhanden, beim Menthen nur zwei. Bei gleichem Geschwindigkeitsverhältnis von Substitutionsreaktion (Bildung von Monoacetat) und Additionsreaktion (Bildung von Diacetat) für beide Kohlenwasserstoffe müßte das molare Verhältnis Monoacetat:Diacetat sich für das Cyclohexen doppelt so hoch ergeben wie für das Menthen. Das ist auch der Fall. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Substitutions- wie der Additionsreaktion wird also durch die Methyl- und Isopropylgruppe im Menthen gegenüber dem Cyclohexen in gleichem Maße erniedrigt. Das ist deswegen bemerkenswert, weil die beiden H-Atome in 1 und 4 beim Menthen nicht gleich schnell angegriffen werden, sondern das H-Atom in 1 wesentlich schneller, denn es konnte nur Menthenol-1 (als Menthanol-1), dagegen kein Menthenol-4 nachgewiesen werden.

Beschreibung der Versuche

56 g trans- Δ_2 -Menthen ($\alpha_D^{21,5} = +99,9^\circ$) wurden zu einer Lösung von 200 g Bleitetraacetat in 210 ccm Eisessig gegeben und während 9 Stunden bei $85-90^\circ$ oxydiert. Nach sorgfältiger Entfernung der Bleiverbindungen wurde das Reaktionsprodukt i. V. fraktioniert.

Ia	Sdp. ₁₂	53—60°	$\alpha_D^{23} + 78,7^\circ$	6,5 g
Ib	Sdp. _{12,5}	60—70°	+ 29,2°	1,5 g
Ic		70—80°	+ 24,8°	1,7 g
Id		80—100°	+ 24,1°	1,9 g
II	Sdp. _{10,5}	100—110°	+ 22,5°	2,4 g
III		110—125°	+ 15,0°	4,3 g
IV	Sdp. ₁₀	125—162°	— 7,2°	12,8 g

Rückstand tiefbraun

III und IV nochmals im Hochvakuum destilliert:

III₁: Sdp._{0,08} 72—82°, $\alpha_D + 17,8^\circ$, 2,6 g.

IV₁: Sdp._{0,08} 90—102°, $\alpha_D - 9,6^\circ$, 10,9 g. (Hauptmenge 96°.)

Die Rückstände von IV, III₁ und IV₁ wurden vereinigt und im Hochvakuum destilliert. V: Sdp._{0,08} 120—180°, 2,3 g.

0,2010 in 5 ccm absoluten Alkohol, 2 dm $\alpha_D^{21,5} = -1,38^\circ$; daraus $[\alpha]_D^{21,5} = -17,1^\circ$. Mehrere andere Oxydationsversuche zeigten ganz das gleiche Bild.

Die einzelnen Fraktionen wurden katalytisch hydriert und dann wieder auf ihre Drehung untersucht. Da Menthen, Menthenol-1-acetat und Menthenol-4-acetat beim Übergang in die gesättigten Verbindungen optisch inaktiv werden, gibt die Änderung der Drehung bei der Hydrierung einen Hinweis auf den Gehalt an diesen Verbindungen. Ferner wurde durch Analyse und Bestimmung der Verseifungszahl der Gehalt an Mono- und Diacetat ermittelt. Die experimentellen Einzelheiten sind weiter unten gegeben. Im einzelnen hatten die Versuche folgendes Ergebnis:

Fraktion . . .	Ia	Ib	Ic	Id	II	III ₁	IV ₁	V
Analyse C, H . . .	—	81,4; 11,0	76,1; 11,6	74,5; 10,8	72,6; 9,4	70,9; 9,9	67,9; 8,8	—
α_D nach Hydrierung	0°	0°	0°	0°	-4,3°	-5,9°	-15,9°	—
	fast							
% Menthen . . .	100	59	20	8	—	—	—	—
% Monoacetat . . .	—	41	80	92	90	69	30	101
% Diacetat . . .	—	—	—	—	10	31	70	90

Beispiel für eine Hydrierung. 0,7 g der Fraktion Id wurden in 15 ccm Alkohol mit 1,4 g eines 5 %-igen Palladium-Calciumcarbonat-Katalysators hydriert. In den ersten 30 Min. waren 100 ccm Wasserstoff aufgenommen, dann ließ die Hydrierungsgeschwindigkeit nach. Nach einigen Stunden kam sie nach einer Gesamtaufnahme von 145 ccm zum Stillstand. Die erheblich über die Absättigung von einer Doppelbindung hinausgehende Aufnahme ist auf eine Reduktion der Acetoxygruppe zurückzuführen. Unterbricht man die Hydrierung, bald nachdem die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme erheblich nachgelassen hat, so ist das Hydrierungsprodukt der Fraktion I ebenso inaktiv wie bei Überhydrierung.

Beispiel für die analytische Auswertung. Fraktion II.

5,472 mg Subst.: 14,570 mg CO₂, 4,617 mg H₂O.

Gef. C 72,62 H 9,44.

Ber. für Acetat des Menthenols: C₁₂H₂₀O₂ C 73,41 H 10,28
 Ber. für Diacetat des Menthandiols: C₁₂H₂₄O₄ „ 65,58 „ 9,44

1) Einzelheiten, Parallelversuche, Analysendaten vgl. die Dissertation K. Kümmerle.

Legt man den Kohlenstoffgehalt zugrunde, so besteht die Fraktion zu 89,9% aus Monoacetat und 10,1% Diacetat.

Verseifungszahl. 1,0346 g wurden mit 28,69 ccm n/2-methylalkoholischer Kalilauge 20 Stunden auf dem Wasserbad verseift, danach mit Methanol auf 250 ccm aufgefüllt und mit n/2-Salzsäure und Phenolphthalein als Indicator titriert. Verbrauch an HCl 17,56 ccm, also 11,13 ccm KOH verbraucht. 1,0346 g als reines Monoacetat würden verbrauchen 10,55 ccm n/2-KOH, als reines Diacetat 16,15 ccm. Daraus berechnet sich die Zusammensetzung der Fraktion zu 89,6% Monoacetat und 10,4% Diacetat.

Charakterisierung der Reaktionsprodukte

p-Menthenol-1. Aus der Fraktion I eines anderen Oxydationsversuches wurde eine Fraktion, die nach der Analyse ziemlich reines Menthenolacetat war, mit äthylalkoholischer Kalilauge während 4½ Stunden auf dem Wasserbade verseift und das Reaktionsprodukt fraktioniert. Die Analyse einer Mittelfraktion gab annähernd auf ein Menthenol stimmende Werte:

5,828 mg Subst.: 16,830 mg CO₂, 6,332 mg H₂O.

C₁₀H₁₈O Ber. C 77,85 H 11,77 Gef. C 78,76 H 12,16

Die Abweichungen von dem berechneten Wert sind auf einen geringen Gehalt an Menthen zurückzuführen.

Daß tatsächlich ein Menthenol und kein gesättigtes Keton vorlag, wurde durch das Ausbleiben einer Semicarbazonbildung nachgewiesen.

p-Menthanol-1. Die Fraktion I (9,4 g) eines weiteren Oxydationsversuches, die bei der Hydrierung ein vollkommen inaktives Produkt ergeben hatte, also frei von Diacetat war, wurde mit wäßriger Kalilauge (3 g KOH, 17 g H₂O) während 8 Stunden auf dem Wasserbade verseift. Das Reaktionsprodukt wurde fraktioniert. Eine Fraktion vom Sdp._{10,5} 89—92°¹⁾ α_D + 28,2° (2,5 g) wurde mit 5 g 4%-iger Palladium-Bariumsulfatkatalysator hydriert. Aufnahme 363 ccm H₂, ber. für Menthenol 370 ccm. Erhalten wurde ein vollkommen inaktives Reaktionsprodukt vom Sdp.₁₂ 92—93°. 1 g davon wurde mit 0,8 g Phenylisocyanat und 2 ccm abs. Äther 2 Tage stehen gelassen. Das gebildete Phenylurethan, aus Petroläther mehr-

¹⁾ Fraktion I nochmals destilliert (Sdp. 90—92°) erwies sich nach der Analyse als nicht ganz reines p-Menthenol.

mals umkrystallisiert, hatte den Schmp. 101°. Den gleichen Schmelzpunkt gibt Wallach¹⁾ an.

p-Menthandiold-2,3. 12 g der Fraktion IV₁ und V wurden mit einer Lösung von 5,3 g KOH in 30 ccm Methanol durch 20-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade verseift. Das Reaktionsprodukt wurde fraktioniert:

I: Sdp.₁₅ 92—125° (0,5 g), IIa: 125—139°, IIb: 139—150°, IIc: 150 bis 163°. IIa, IIb, IIc zusammen 7,5 g.

Aus Fraktion IIc wurde das Bisphenylurethan bereitet. Schmelzpunkt 149—151° aus Petroläther.

5,169 mg Subst.: 13,325 mg CO₂, 3,160 mg H₂O.

C₂₄H₃₀O₄N₂ Ber. C 70,20 H 7,37 Gef. C 70,30 H 6,84

Es ist wahrscheinlich, daß es sterisch nicht ganz einheitlich ist. Es ist aber nicht identisch mit dem Bisphenylurethan eines Menthan-2,3-diols, das durch Hydratation des Menthenoxyds erhalten worden ist. Schmp. 83—85° aus Petroläther.

4,871 mg Subst.: 12,445 mg CO₂, 3,290 mg H₂O.

C₂₄H₃₀O₄N₂ Ber. C 70,20 H 7,37 Gef. C 69,68 H 7,56

Auch dieses Bisphenylurethan ist wahrscheinlich sterisch nicht ganz einheitlich, da zwei Menthan-2,3-diole des trans-Menthans mit trans-Stellung der Hydroxyle möglich sind.

Glykolsäure. Zum Nachweis der Glykolsäure wurden bei einem eigens dazu angesetzten Oxydationsversuch die am höchsten siedenden Fraktionen besonders sorgfältig fraktioniert. Zur Verseifung gelangte eine Fraktion V von der Zusammensetzung 63,5% C, 7,7% H.

5,450 mg Subst.: 12,690 mg CO₂, 3,736 mg H₂O.

Ber. für Diacetat des Menthandiols . . . C 65,58 H 9,44

„ „ Monoacetat-o-mono-acetylglykolat

des Menthandiols . . . „ 61,11 „ 8,34

Nach der Analyse besteht die Fraktion aus angenähert gleichen Teilen beider Stoffe. Das gleiche Ergebnis hatte die Bestimmung der Verseifungszahl. 5 g wurden mit 60 ccm 2 n-äthylalkoholischer Kalilauge durch 20-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade verseift. Nach dem Erkalten fand eine Ausscheidung von Kaliumglykolat statt. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand ausgeäthert. Der in Äther unlösliche Anteil wurde mehrere Male mit Äther, der mit Chlorwasserstoff gesättigt war, durchgeschüttelt; vom Kaliumchlorid wurde abfiltriert,

¹⁾ Wallach gibt für ein schwach rechtsdrehendes p-Menthen-2-ol-1 Sdp.₁₀ 92° an.

Aus 1,6 g davon wurde mit 3,7 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 20 ccm Eisessig das α -Methyl- α' -isopropyl-adipin-dialdehyd-bis-2,4-dinitrophenylhydrazon dargestellt. Aus Benzol umkrystallisiert, Schmelzpunkt 155—156°.

1,820 mg Subst.: 3,345 mg CO₂, 0,847 mg H₂O.

C₂₂H₂₆O₈N₈ Ber. C 49,79 H 4,94 Gef. C 50,13 H 5,21

Oxydation von p-Menthandiold-2,3 mit Permanganat

Das durch Hydratation des Menthenoxyds dargestellte Menthandiold-2,3 ist bereits früher von Hüchel und Tappe der Oxydation mit Permanganat unterworfen worden. Unter den Oxydationsprodukten konnte aber damals nur die eingangs erwähnte Lactonsäure vom Schmp. 187° in geringer Menge gefaßt werden. Außer ihr entstanden größere Mengen nicht krystallisierender Oxydationsprodukte. Diese wurden mit Diazomethan verestert und oftmals im Hochvakuum fraktioniert. Auf diese Weise wurde schließlich eine Fraktion erhalten, die nach Analyse und Verseifungszahl zu rund 90% aus dem erwarteten Dimethylester der α -Methyl- α' -isopropyladipinsäure bestand; ein Monomethylester, vermutlich der Ester der oben erwähnten Lactonsäure oder einer ihr isomeren Lactonsäure, konnte nicht vollständig abgetrennt werden.

Die genannte Fraktion Sdp._{0,35} 90—92° gab folgende Analysendaten:

5,781 mg Subst.: 13,351 mg CO₂, 4,811 mg H₂O. Gef. C 62,99, H 9,31. — 21,18 mg Subst.: 10,62 ccm n/10-Na₂S₂O₃ entspr. 25,93% OCH₃.

C₁₂H₂₂O₄ Ber. C 62,56 H 9,63 OCH₃ 26,96

Verseifungszahl: 2,7294 g Subst. verbrauchten 45,19 ccm n/2-methylalkoholische Kalilauge. Läge reiner Dimethylester der Dicarbonsäure vor, so hätten 47,43 ccm verbraucht werden müssen, während der Methylester der Lactonsäure nur 25,49 ccm erfordert.

Der Verseifungszahl nach besteht die Fraktion, falls nur der Dimethylester der α -Methyl- α' -isopropyl-adipinsäure und der Methylester der Lactonsäure zugegen sind, aus 89,8% des ersteren und 10,2% des letzteren; nach dem Methoxylgehalt sind entsprechend 91,7% und 8,3% vorhanden.

Für die nächst niedere Fraktion wurden folgende Zahlen gefunden: 60,81% C, 9,72% H, 25,14% OCH₃; für die nächst höhere: 63,06% C, 9,96% H, 25,52% OCH₃. 4,2844 g Subst.: 70,73 ccm n/2-KOH entspr. 89,2% Dimethylester, 10,8% Ester der Lactonsäure. Die anderen Fraktionen, die alle zwischen 80 und 92° und zwischen

0,67—0,85 mm aufgefangen wurden, hatten durchweg zwischen 24 und 26 % Methoxyl.

15 g wurden mit 7,5 g Kaliumhydroxyd, die in 30 ccm Methanol gelöst worden waren, verseift, das Methanol abdestilliert und der Rückstand mit Äther, der mit Chlorwasserstoff gesättigt war, ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein flüssiger Rückstand, aus dem sich, zumal nach Zugabe von eisgekühltem Petroläther, Spuren von Krystallen abschieden. 2 g der öligen Säure wurden mit 70 ccm gesättigten Barytwassers versetzt, kurz erwärmt, filtriert, Kohlendioxyd eingeleitet, vom Bariumcarbonat abfiltriert, nochmals erwärmt, filtriert und im Vakuumexsiccator zur Trockne eingeengt. Das Bariumsalz wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert.

0,2058 g Subst.: 0,1315 g BaSO₄.

C₁₀H₁₆O₄Ba Ber. Ba 40,70 Gef. Ba 37,60

Die durch Ansäuern mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte und ausgeätherte Säure blieb größtenteils ölig und krystallisierte nur zum geringen Teil.