

**85. Walter Hückel und Helmut Wagner: *cis*- $\Delta^2$ -Menthen.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität u. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 14. März 1941.)

Von den verschiedenen möglichen Menthen mit endocyclischer Doppelbindung war bisher nur noch das *cis*- $\Delta^2$ -Menthen unbekannt. Seine Darstellung bietet aus zwei Gründen Interesse. Zunächst fragt es sich, ob es auf dieselbe Weise, wie das *trans*- $\Delta^2$ -Menthen aus dem Toluolsulfonsäureester des *l*-Menthols und Natriumalkoholat, aus dem Toluolsulfonsäureester des *d*-Isomenthols erhalten werden kann. Dann ist für die Frage nach Zusammenhängen zwischen optischer Aktivität und Konstitution in der Terpenreihe die Kenntnis der Größe seiner optischen Aktivität wichtig.

Die Darstellung gelang auf dem angegebenen Wege aus dem *d*-Isomenthyl-*p*-toluolsulfonat; das erhaltene Menthen war fast vollkommen frei von  $\Delta^3$ -Menthen. Seine physikalischen Konstanten waren folgende:

$$d_4^{20} \ 0.8173; \ n_{D_0}^{20} \ 1.45357; \ M_{H_0} \ 45.77, \ \text{ber. } 45.71.$$

$$\alpha_D^{20}: +36.8^{\circ}, \text{ daraus } [\alpha]_D^{20}: +45.2^{\circ}.$$

Demgegenüber sind die Konstanten des *trans*- $\Delta^2$ -Menthens<sup>1)</sup>:

$$d_4^{20} \ 0.81015; \ n_D^{20} \ 1.4506; \ M_D \ 45.88; \ \alpha_D^{20}: +107.0^{\circ}, \ [\alpha]_D^{20}: +132.1^{\circ}.$$

Die Unterschiede zwischen *cis*- und *trans*-Form entsprechen der Auwers-Skitaschen Regel; die *cis*-Form hat höhere Dichte, höheren Brechungsindex, aber niedrigere Mol.-Refraktion als die *trans*-Form.

Bei der Behandlung mit *p*-Toluolsulfonsäure in Alkohol ging die Drehung des *cis*- $\Delta^2$ -Menthens auf  $\alpha_D$ :  $33.4^{\circ}$  zurück; wenn der Rückgang nicht auf einer geringfügigen Racemisierung des *cis*- $\Delta^2$ -Menthens beruht, sondern die Gegenwart von  $\Delta^3$ -Menthen ( $\alpha_D$ :  $+88^{\circ}$ ) die Ursache ist, so ist der Drehwert des *cis*- $\Delta^2$ -Menthens  $+35^{\circ}$ .

Dieser Drehwert ist im Vergleich zu den Drehwerten der übrigen Mentene ( $\Delta^1$ :  $+96^{\circ}$ , *trans*- $\Delta^2$ :  $+107^{\circ}$ ,  $\Delta^3$ :  $88^{\circ}$ ) und den Drehwerten der Methylcyclohexene und Dimethylcyclohexene ziemlich niedrig; er ist auch niedriger als die Drehung des Methylcyclopentens. Sie steht größenordnungsmäßig der Drehung des Bornylens ( $[\alpha]_D^{20}$ :  $23.9^{\circ}$ ) nahe.

Die verhältnismäßig geringe optische Aktivität des *cis*- $\Delta^2$ -Menthens ist auch theoretisch verständlich; darauf soll in anderem Zusammenhang ausführlicher eingegangen werden. — Die Tatsache, daß eines der beiden  $\Delta^2$ -Menthene viel niedriger dreht als das andere, kann, wie dort gezeigt werden wird, als Beweis für die *cis*-Konfiguration des niedriger drehenden  $\Delta^2$ -Menthens gewertet werden.

In der Konfiguration entspricht das in der vorliegenden Arbeit hergestellte rechtsdrehende *cis*- $\Delta^2$ -Menthen am Kohlenstoffatom 1 dem *l*-Menthon, dem (+)-*trans*- $\Delta^2$ -Menthen und dem (+)- $\Delta^3$ -Menthen; am Kohlenstoffatom 4 ist die Konfiguration der Konfiguration von *C*<sub>4</sub> im *l*-Menthon, (+)-*trans*- $\Delta^2$ -Menthen und (+)- $\Delta^1$ -Menthen entgegengesetzt. Denkt man sich daher im (+)-*trans*- $\Delta^2$ -Menthen die Konfiguration an *C*<sub>1</sub> erhalten, die an *C*<sub>4</sub> in ihr Spiegelbild verkehrt ist, so bleibt der Drehsinn derselbe; behält man dagegen die Konfiguration an *C*<sub>4</sub> bei und läßt die Methylgruppe an *C*<sub>1</sub> mit dem Wasserstoff ihren Platz wechseln, so kehrt sich der Drehsinn um.

<sup>1)</sup> W. Hückel u. W. Tappe, A. **543**, 217 [1940].

*cis*- $\Delta^2$ -Menthen entsteht auch bei der Umsetzung des Isomenthylamins mit Salpetriger Säure neben teilweise racemisiertem  $\Delta^3$ -Menthen; es macht die Hälfte des gesamten, als Nebenprodukt neben Isomenthol entstandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffs aus.

Die Darstellung des *cis*- $\Delta^2$ -Menthens gab Gelegenheit, den früher beschriebenen Weg, der vom Piperiton über das Neoisomenthol zum Isomenthol führt<sup>2)</sup>, in allen Einzelheiten nochmals nachzuprüfen und insbesondere der Frage nach optischer Reinheit des als Ausgangsmaterial dienenden *l*-Piperitons nachzugehen. Inzwischen ist von englischer Seite auf einem nicht in Einzelheiten bekanntgewordenen Wege ein optisch einheitliches, krystallisierbares Piperiton vom Drehwert  $[\alpha]_D$ :  $-66^\circ$  erhalten worden<sup>3)</sup>, während die höchsten bisher in der Literatur angegebenen Werte für die Drehung des *l*-Piperitons etwas über  $-50^\circ$  lagen. (Für die hier durchgeführte Arbeit stand Piperiton von  $\alpha_D^{20}$ :  $-45.8^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-49.07^\circ$  zur Verfügung, von dem eine mittlere Fraktion von  $\alpha_D$ :  $-47.2^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-50.6^\circ$  Verwendung fand.)

Aus der Tatsache, daß bei der katalytischen Hydrierung des *l*-Piperitons ein Keton von niedrigerem Drehwert als das Isomenthon, aber stets von demselben Drehwert erhalten wurde, schlossen F. Nerdel und W. Doll<sup>4)</sup>, daß die Gegenwart von *racem.*-Piperiton die Ursache sein müsse und berechnen für reines *l*-Piperiton die Drehung  $-67^\circ$ , die praktisch mit der von englischer Seite an einem besonderen Präparat festgestellten übereinstimmt. Der, wie wir jetzt wissen, richtige Schluß ist aber nur dann bindend, wenn während der Hydrierung keine teilweise Racemisierung eintritt; durch die Verwendung verschiedenartiger Katalysatoren glaubten Nerdel und Doll diese Möglichkeit ausgeschlossen zu haben. Nun zeigte aber eine Wiederholung der Versuche von Niggemeyer<sup>2)</sup> mit verschiedenen, frisch hergestellten Palladium-Tierkohle-Katalysatoren, daß die Versuche mit diesen nicht reproduzierbar waren; jetzt wurde stets ein weitgehend racemisiertes Menthon erhalten<sup>5)</sup>. Mit Palladium-Calciumcarbonat- oder Palladium-Bariumsulfat-Katalysatoren entstanden dagegen hochdrehende Menthone von annähernd gleicher Drehung. Wie sich diese aus *d*-Isomenthon, *d*-Menthon, *racem.*-Isomenthon und *racem.*-Menthon zusammensetzen, wurde durch Untersuchung der durch Weiterhydrierung mit Platinmohr entstehenden Alkohole zu ergründen versucht. Hierbei scheidet das Menthol praktisch aus, da es erfahrungsgemäß bei der entsprechend durchgeführten Hydrierung von *l*-Menthon nur zu etwa 5% neben *d*-Neomenthol entsteht.

Wie früher ließ sich aus dem Gemisch der 3.5-Dinitro-benzoate als in Nadeln krystallisierende Dinitrobenzoat des *d*-Neoisomenthols, Schmp.  $101^\circ$ , leicht rein herausarbeiten; aus den Mutterlaugen kamen bei  $74^\circ$  schmelzende

<sup>2)</sup> W. Hückel u. H. Niggemeyer, B. **72**, 1354 [1939]. Die dort gemachte Annahme, daß die Drehung des durch Hydrieren erhaltenen Menthons infolge des Gehalts an *l*-Menthon geringer ist als die des reinen Isomenthons, ist nicht richtig; *l*-Menthon kann nur aus *d*-Piperiton durch katalytische Hydrierung neben *l*-Isomenthon entstehen. Aus optisch einheitlichem Piperiton können nur *d*-Isomenthon und *d*-Menthon und dementsprechend durch Weiterhydrierung die Alkohole *d*-Isomenthol, *d*-Neoisomenthol, *l*-Neomenthol und *d*-Menthol gebildet werden.

<sup>3)</sup> Engl. Pat. 508001 vom Juli 1939 (C. **1939** II, 3636).

<sup>4)</sup> Schimmel-Berichte **1939**, 116; vergl. auch **1940**, 50.

<sup>5)</sup> Diese Beobachtung machte cand. chem. H. Worbs; er hatte bereits die im Versuchsteil beschriebene Trennung der Dinitrobenzoate erfolgreich in Angriff genommen, als er wegen der Zeitumstände die Arbeit abbrechen mußte.

Blättchen, die fast inaktiv waren, heraus; sie müssen dem Racemat des Neoisomenthols zugehören, für das der Schmp.  $74^{\circ}$  angegeben wird. Weiter mußte auch etwas *d*-Isomenthol vorhanden sein, da bei  $98$ — $104^{\circ}$  schmelzende Fraktionen  $+15^{\circ}$  positiv drehen, und *d*-Menthol aus dem oben angegebenen Grunde für die Rechtsdrehung nicht verantwortlich gemacht werden kann.

Aus dem bei der Verseifung entstehenden Mentholgemisch wurde das *d*-Isomenthol als *p*-Toluolsulfonsäureester herausgeholt und charakterisiert.

Aus den nicht weiter zu trennenden, in den Mutterlaugen verbleibenden Dinitrobenzoaten wurden durch Verseifung die Alkohole in Freiheit gesetzt und in die sauren Phthalate übergeführt. Außer dem leicht löslichen Phthalat des Neoisomenthols wurden linksdrehende, oberhalb von  $145^{\circ}$  schmelzende Fraktionen erhalten, die sich im wesentlichen als ein Gemisch von *l*-Neomenthol und *racem*-Neomenthol erwiesen. Es ist also bei der katalytischen Hydrierung des *l*-Piperitons neben *d*-Isomenthon auch etwas *d*-Menthon entstanden. Weiter ist festgestellt, daß das Hydrierungsprodukt teilweise racemisiert ist. Nach dem oben Gesagten ist dafür ein Gehalt des Ausgangs-Piperitons an Racemat verantwortlich zu machen.

### Beschreibung der Versuche.

Das durch mehrmalige sorgfältige fraktionierte Destillation gereinigte Piperiton, das als Ausgangsmaterial diente, hatte folgende Eigenschaften:  $d_4^{20}$  0.9329;  $n_D^{20}$  1.4846;  $M_D$  46.70, ber. 45.72.  $\alpha_D$  —  $47.19^{\circ}$ ; daraus  $[\alpha]_D$  —  $50.6^{\circ}$ .

Katalysatoren: Palladium-Tierkohle: Zu 50 ccm einer schwach salzsauren Lösung von PalladiumII-chlorid, die 2 g Palladium enthielten, wurden in der Wärme 8 g Tierkohle (Carbo medicinale Merck) gegeben und bei etwa  $70^{\circ}$  reiner Wasserstoff eingeleitet. Der Katalysator wurde abfiltriert, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion sehr gründlich ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Palladium-Bariumsulfat: Frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Bariumsulfat (aus 10.5 g  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 6.1$  g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) wurden in 20 ccm einer 2-proz. PalladiumII-chlorid-Lösung gegeben; unter Umschütteln wurde bei etwa  $70^{\circ}$  Wasserstoff durchgeleitet. Abfiltrieren und Auswaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion.

Palladium-Calciumcarbonat: 20 ccm einer PalladiumII-chlorid-Lösung, die 0.75 g Palladium enthielten, wurden mit 14 g in der Hitze aus  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gefälltem Calciumcarbonat versetzt und längere Zeit unter Umschütteln auf  $40$ — $50^{\circ}$  gehalten. Abfiltrieren und Auswaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion.

Platinosyd aus  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 + \text{NaNO}_3$  nach Adams.

Platinmohr nach Willstätter.

Hydrierung mit Palladium-Tierkohle: 10 ccm Piperiton in 60 ccm Isopropylalkohol, 1.5 g Katalysator. Dauer  $2\frac{1}{2}$  Stdn., Reaktionsprodukt:

$\alpha_D$ :  $+2.65^{\circ}$ ,  $d_4^{25}$ : 0.8936; daraus  $[\alpha]_D$ :  $+3.0^{\circ}$ .

Desgl. mit 0.1 ccm konz. Salzsäure. Dauer  $1\frac{1}{2}$  Stdn.  $\alpha_D$ :  $+2.6^{\circ}$ .

Desgl. mit 0.15 ccm konz. Salzsäure. Dauer  $1\frac{1}{2}$  Stdn.  $\alpha_D$ :  $+2.8^{\circ}$ .

Desgl. mit 0.5 ccm konz. Salzsäure in 5 Stdn. keine Wasserstoffaufnahme.

Hydrierung mit Palladium-Bariumsulfat: 5 ccm Piperiton in 25 ccm Isopropylalkohol, 2.5 g Katalysator (= 0.1 g Pd). Dauer  $5\frac{1}{2}$  Stdn., Reaktionsprodukt:  $\alpha_D$ :  $+51.5^{\circ}$ .

Hydrierung mit Palladium-Calciumcarbonat: 5 ccm Piperiton in 25 ccm Isopropylalkohol, 1 g Katalysator (= 0.05 g Pd). Dauer  $1\frac{3}{4}$  Stdn., Reaktionsprodukt:  $\alpha_D$ :  $+57.4^{\circ}$ .

Hydrierung mit Platinosyd: 5 ccm Piperiton in 25 ccm reinem Äther, 0.05 g Platinosyd, das vorher zur Hydrierung von Cyclohexen gedient hatte. Aufnahme von 1 Mol.  $\text{H}_2$ ,  $1\frac{1}{2}$  Stunden; die noch weiter gehende Hydrierung wurde unterbrochen. Reaktionsprodukt:  $\alpha_D$ :  $+53.8^{\circ}$ .

*d*-Neoisoomenthol: Aus einer größeren Anzahl von Ansätzen mit Palladium-Calciumcarbonat (25 ccm Piperiton, 100 ccm Isopropylalkohol, 4 g Katalysator, Dauer 2—3 Stdn.) erhaltenes Isomenthon hatte folgende Eigenschaften:  $\text{Sdp.}_{12}$  86—88°,  $d_4^{20}$  0.8982,  $\alpha_D$ : + 55.6, daraus  $[\alpha]_D^{20}$ : + 61.9°. Je 25 g davon wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit 1.6 g Platinmohr 8—9 Stdn. hydriert. Der Eisessig wurde zur Hälfte im Vak. abdestilliert und zu neuen Hydrierungen verwendet; der Rest wurde mit Krystallsoda neutralisiert, zur Verseifung entstandener Acetate mit methylalkohol. Natronlauge 24 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt und mit Wasserdampf destilliert. Erhalten aus 200 g Isomenthon 180 g Menthole vom  $\text{Sdp.}_{12}$  89—91°,  $d_4^{20}$  0.9135,  $\alpha_D$ : + 0.02°. Sie wurden in 1 l Pyridin gelöst und mit 280 g 3.5-Dinitrobenzoylchlorid umgesetzt. Die entstandenen Ester wurden aus Methanol umkrystallisiert, wobei merkliche Verluste infolge Umesterung eintraten; die deswegen in der Mutterlauge verbleibenden Menthole wurden gesondert untersucht. Der krystalline Ester wurde weiter aus wäßrigem Aceton umkrystallisiert; es wurden schließlich 207 g vom Schmp. 101°,  $[\alpha]_D^{20}$ : — 9.7° (in Chloroform) erhalten. Das durch Verseifung erhaltene *d*-Neoisoomenthol wurde, wie früher beschrieben, über das Isomenthon und Isomenthonoxim in *d*-Isomenthol übergeführt (s. w. u.).

Die Drehungen des Neoisoomenthols stimmten nicht durchweg mit denen überein, die seinerzeit Niggemeyer<sup>2)</sup> (N) gefunden hatte ( $t = 20^\circ$ ,  $l = 2$  dm).

Lösungsmittel	c	$\alpha_c$	$\alpha_D$	$\alpha_{Hg}$	$[\alpha]_c$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{Hg}$	$[\alpha]_c$ N	$[\alpha]_D$ N	$[\alpha]_{Hg}$ N
Äther .....	4.304	—0.84	—1.06	—1.25	—9.76	—12.31	—14.52	— 9.89	—12.36	— 14.21
Tetrahydrofuran .	4.442	—0.66	—0.85	—1.02	—7.48	— 9.57	—11.48	—	—	—
Cyclohexan .....	4.000	—0.65	—0.81	—0.96	—8.20	—10.12	—12.03	— 7.45	— 8.69	— 9.93
Cyclohexan .....	8.070	—1.08	—1.39	—1.64	—6.69	— 8.61	—10.16	—	—	—
Benzol .....	4.164	—0.55	—0.67	—0.79	—6.60	— 8.10	— 9.51	— 4.97	— 6.34	— 7.45
Benzol .....	8.126	—1.01	—1.25	—1.50	—6.14	— 7.64	— 9.16	— 4.98	— 6.35	— 7.47
Eisessig .....	4.124	— 0.17	— 0.21	+ 0.27	+ 2.01	+ 2.58	+ 3.20	+ 1.96	+ 2.70	3.18

Die Drehung ist in Cyclohexan sehr stark, in Benzol etwas konzentrationsabhängig.

Das Phenylurethan schmilzt bei 91—92°.

0.1368 mg Sbst. zu 5 ccm Alkohol:  $\alpha$  (2 dm): —0.68°, daraus  $[\alpha]_D^{20}$ : —12.4°. —  
 9.964 mg Sbst.: 0.51 ccm  $\text{N}_2$  (24°, 741 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. N 5.09. Gef. N 5.56.

Das saure Phthalat des Neoisoomenthols wurde durch Umsetzung mit Phthal säureanhydrid bei 135°, 4 Stdn., erhalten. Es war nur sehr schwer zum Krystallisieren zu bringen. Schließlich wurde es aus verd. Essigsäure in Krystallen vom unscharfen Schmp. 85—86° erhalten.

0.0960 mg Sbst. zu 5 ccm  $\text{CHCl}_3$ :  $\alpha$  (2 dm): —0.69°, daraus  $[\alpha]_D^{20}$ : —18.0°.

Aufarbeitung der Mutterlaugen der Dinitrobenzoate.

Aus der ersten Mutterlauge der Dinitrobenzoate kamen stark rechtsdrehende Anteile heraus, Schmp. 98—104°,  $[\alpha]_D$ : + 15.1°. Diese Fraktion (etwa 1.5 g) wurde verseift und die entstandenen Alkohole, nachdem sie nach längerem Stehenlassen im Eisschrank nicht krystallin geworden waren, in den Toluolsulfonsäureester übergeführt. Nach dem Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther wurde eine kleine Menge Krystalle vom Schmp. 82° erhalten (Toluolsulfonat des *d*-Isomenthols).

Aus der Mutterlauge der zweiten Krystallisation kamen zunächst sehr schwach rechtsdrehende, um  $90^\circ$  schmelzende, dann sehr schwach linksdrehende Fraktionen vom Schmp.  $69\text{--}70^\circ$  heraus. Letztere, nochmals umkrystallisiert, gaben einheitlich aussehende und fast scharf bei  $74^\circ$  schmelzende Blättchen. Der Schmelzpunkt entspricht dem für das Dinitrobenzoat des *d,l*-Neoisomenthols angegebenen, allerdings waren die Krystalle nicht vollkommen inaktiv,  $[\alpha]_D: -1.36^\circ$  in Chloroform. Sie wurden verseift und der entstandene Alkohol in den sauren Phthalsäureester übergeführt. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren zum geringen Teil  $84^\circ$ , zum größeren Teile nicht ganz scharf  $92^\circ$ . Für das Phthalat des *d,l*-Neoisomenthols wird der Schmp.  $90\text{--}92^\circ$  angegeben<sup>6)</sup>.

Die letzten Mutterlaugen, die viel Menthol enthielten (s. o.), wurden mit Wasserdampf destilliert. Das in einer Menge von 64 g anfallende Destillat hatte Sdp.<sub>11</sub>  $84\text{--}86^\circ$ ,  $\alpha_D: -0.53^\circ$ . Es wurde mit Phthalsäureanhydrid umgesetzt, und der entstandene saure Phthalester in der üblichen Weise aufgearbeitet. Die fraktionierte Krystallisation aus verd. Essigsäure gab zunächst zwei im Schmelzpunkt stark unterschiedliche Fraktionen, eine von  $[\alpha]_D: -11^\circ$  und nicht scharfem Schmp.  $144^\circ$  sowie eine etwas über  $80^\circ$  schmelzende.

Die erste wurde bei weiterem Umkrystallisieren aus verd. Essigsäure in eine Fraktion, Schmp.  $146\text{--}148^\circ$ ,  $[\alpha]_D: -9.1^\circ$  (I) und eine Fraktion  $85\text{--}86^\circ$ ,  $[\alpha]_D: -15.3^\circ$  (II) zerlegt:

I. 0.1150 mg Sbst. zu 5 ccm  $\text{CHCl}_3$ :  $\alpha: -0.42^\circ$  (2 dm),  $[\alpha]_D^{20}: -9.1^\circ$ .

II. 0.1096 mg Sbst. zu 5 ccm  $\text{CHCl}_3$ :  $\alpha: -0.67^\circ$  (2 dm),  $[\alpha]_D^{20}: -15.3^\circ$ .

Schmelzpunkt und Drehung der zweiten Fraktion liegen sehr nahe bei den für das Neoisomenthylphthalat gefundenen; es handelt sich also zweifellos um noch nicht ganz reines aktives Neomenthylphthalat.

Fraktion I wurde noch 2-mal aus Hexahydrotoluol umkrystallisiert, wobei eine Spitzenfraktion vom Schmp.  $158\text{--}162^\circ$  erhalten wurde,  $[\alpha]_D: -8.9^\circ$ ; aus den Mutterlaugen erhaltene Krystalle drehten etwas niedriger,  $[\alpha]_D: -7.7^\circ$ , also ist noch eine geringe Menge einer rechtsdrehenden Substanz, für die nur *d*-Isomenthylphthalat in Betracht kommen kann, zugegen. Die bei  $158\text{--}162^\circ$  schmelzenden Krystalle gaben mit inaktivem Neomenthylphthalat keine Schmelzpunktserniedrigung, sondern von  $158\text{--}171^\circ$  schmelzende Gemische. Zusatz einer Spur *d*-Neomenthylphthalat erhöhte den Schmp. ein klein wenig auf  $160\text{--}164^\circ$ ; Zusatz etwas größerer Mengen drückte ihn ein wenig auf  $154\text{--}158^\circ$  herab (Schmelzpunkte von Krystallgemischen, die durch Eindunsten von Lösungen der gemischten Substanzen erhalten worden waren.)

Zu Vergleichszwecken wurde aus *d,l*-Isomenthol vom Schmp.  $54\text{--}55^\circ$  das saure Phthalat hergestellt; sein Schmp. lag bei  $116\text{--}117^\circ$  und nicht, wie Read, Robertson und Cook angeben<sup>7)</sup>, bei  $107\text{--}108^\circ$ .

#### *d*-Isomenthylamin und Salpetrige Säure.

Aus 40 g *d*-Isomenthylaminhydrochlorid,  $[\alpha]_D^{20}: +23.2^\circ$ , in Wasser (Darstellung nach Hückel und Niggemeyer<sup>2)</sup>), wurde das Amin in Freiheit gesetzt und in 10-proz. essigsaurer Lösung in der üblichen Weise mit 25 g Natriumnitrit zur Reaktion gebracht. Das nach der Verseifung entstandene

<sup>6)</sup> J. Read u. W. J. Grubb, Journ. chem. Soc. London **1934**; Engl. Pat. 285394.

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London **1927**, 1279.

Reaktionsprodukt wurde in folgende Fraktionen zerlegt: I Sdp.<sub>10</sub> 48—52° 5 g, II Sdp.<sub>10</sub> 52—93° 2 g.

Kolbenrückstand: 16 g krystallisierendes *d*-Isomenthol, Schmp. 82°. 0.1867 g Sbst. zu 5 ccm Alkohol:  $\alpha_D$  (2 dm): + 1.96°, daraus  $[\alpha]_D^{20}$ : + 26.1°.

Fraktion I:  $\alpha_D$ : + 27.4°, nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen über Natrium Sdp.<sub>10</sub> 49° bis 51°,  $\alpha_D$ : + 28.1°.

2 g davon wurden 4 Std. mit 1 g Toluolsulfonsäure in 2 g Alkohol racemisiert und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Nach der Destillation über Natrium:  $\alpha_D$ : + 17.2°. Aus der Drehung von *cis*- $\Delta^2$ -Menthen: + 35°,  $\Delta^3$ -Menthen: + 88° und dem Rückgang der Drehung berechnet sich die Zusammensetzung des Menthens zu 50% akt. *cis*- $\Delta^2$ -Menthen, 38% *racem.*- $\Delta^3$ -Menthen, 12%<sub>0</sub> akt.  $\Delta^3$ -Menthen.

Die Umsetzung des Isomenthylamins mit Salpetriger Säure ist unter Verwendung des Hydrochlorids statt des Acetats bereits von J. Read, G. J. Robertson und A. M. Cook<sup>8)</sup> durchgeführt worden. Für das dabei entstandene Menthen geben sie  $\alpha_D$ : + 27.2° an und behaupten ohne irgendeine Beweisführung, daß es sich um fast reines, teilweise racemisiertes  $\Delta^3$ -Menthen handle.

#### *cis*- $\Delta^2$ -Menthen aus *d*-Isomenthol.

25 g Toluolsulfonsäureester des *d*-Isomenthols (Schmp. 83° [ $\alpha]_D^{20}$ : + 5.44°) wurden mit einer Natriumalkoholat-Lösung aus 62.5 g absol. Alkohol und 8 g Natrium 11 Std. auf dem Wasserbade gekocht. Das entstandene Menthen wurde mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert, gewaschen und getrocknet.

Erhalten 6 g vom Sdp.<sub>10</sub> 46—48°, d. i. 60% d. Theorie. Höher siedende Anteile waren nicht vorhanden, also ist weder Isomenthyläther noch Isomenthol in irgendwie nennenswerter Menge gebildet worden.

$\alpha_D$ : + 36.0°, nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen über Natrium: + 36.8°. Konstanten s. o.

2 g *cis*- $\Delta^2$ -Menthen wurden in der oben beschriebenen Weise mit Toluolsulfonsäure in Alkohol behandelt. Die Drehung des über Natrium destillierten Kohlenwasserstoffs betrug  $\alpha_D$ : + 33.4°.

#### Berichtigungen.

Jahrg. 72 [1939], Heft 7, S. 1319, Zeile 15 v. u. lies „1-Aza-bicyclo-[1.2.3]-octan“ statt „1-Aza-bicyclo-[1.2.3]-nonan“. Ebenda, S. 1330, Zeile 6 v. u. lies „1-Brom-3-[ $\beta$ -brom-äthyl]-6-chinoly-1-(4')-hexan-hydrobromid“ statt „1-Brom-3-[ $\beta$ -brom-äthyl]-7-chinoly-1-(4')-heptan-hydrobromid“. Ebenda, S. 1331, Zeile 14—15 v. u. lies „1-Brom-3-[ $\beta$ -brom-äthyl]-6-chinoly-1-(4)-hexanon-(6)-hydrobromid“ statt „1-Brom-3-[ $\beta$ -brom-äthyl]-7-chinoly-1-(4')-heptanon-(7)-hydrobromid“. Ebenda, S. 1331, Zeile 5—6 v. u. lies „1.5-Dibrom-3-[ $\beta$ -brom-äthyl]-6-chinoly-1-(4')-hexanon-(6)-hydrobromid“ statt „1.6-Dibrom-3-[ $\beta$ -brom-äthyl]-7-chinoly-1-(4')-heptanon-(7)-hydrobromid“. Ebenda, S. 1332, Zeile 5 v. o. lies „3-Vinyl-6-chinoly-1-(4')-hexen-(1)-on-(6)“ statt 3-Vinyl-7-chinoly-1-(4')-hepten-(1)-on-(7)“.

<sup>8)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 1280.