

Dampfdestillation des Semicarbazons in phthalsaurer Lösung wurde ein Öl, dessen Konstanten denen des Pinolons sehr nahekam, erhalten:  $d_{15}^0$  0.928,  $\alpha_D$ :  $\pm 0^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.46807. ( $C_{10}H_{16}O^8$ ) (152.2) Ber. Mol.-Refr. 45.72 Gef. Mol.-Refr. 45.91.

Der etwas minzige Geruch erinnert an Amylacetat und Methylheptenon.

Pinolon aus Pinoltribromid: 50 g Rohpinolon, die nach dem Schema<sup>8)</sup> Terpeneol  $\rightarrow$  Pinol  $\rightarrow$  Pinoldibromid  $\rightarrow$  Pinoltribromid  $\rightarrow$  Pinolon hergestellt waren, wurden mit Semicarbazidacetat umgesetzt. Das sofort ausfallende Semicarbazon krystallisierte aus Methanol in glänzenden Blättchen, die nach zweimaligem Umkrystallisieren bei  $171^\circ$  schmolzen. Beim Regenerieren wurde ein farbloses Öl mit minzigem, an Amylacetat erinnerndem Geruch und folgenden Konstanten erhalten:  $d_{15}^0$  0.913,  $n_D^{20}$  1.47622. Wallach<sup>9)</sup> gibt für das aus einem bei  $153^\circ$  schmelzenden Pinolon-semicarbazon regenerierten Öl etwas niedrigere Werte an:  $d_{20}^0$  0.916,  $n_D^{20}$  1.46603.

Dihydropinolon: 10 g Pinolon wurden mit einem neutralen Nickelkatalysator und 500 ccm Äthylalkohol im 500-ccm-Hochdruckschüttelautoklaven 2 Stdn. bei 100 Atm. Wasserstoffdruck auf  $180^\circ$  erhitzt. Das Reduktionsprodukt wurde mit Dampf und dann i. Vak. destilliert. Es war ein dickflüssiges Öl ( $d_{15}^0$  0.899,  $n_D^{20}$  1.45672), das nicht mit Semicarbazid reagierte. Die Hydrierung war also bis zum Alkohol (Dihydropinolol) gegangen. Das Dihydropinolol wurde nach Beckmann oxydiert und das Oxydationsprodukt über das Semicarbazon gereinigt. Das Semicarbazon krystallisierte aus Methanol in glänzenden Blättchen, die bei  $156$ – $157^\circ$  schmolzen und keinen Unterschied gegenüber dem Semicarbazon des hydrierten Fünfringketons aus dem Öl von Eucalyptus glob. aufwiesen (Misch-Schmp.). Auch die aus den Semicarbazonen regenerierten Öle erwiesen sich als gleichartig (s. die Tafel 1).

Der Abbau des Dihydropinolons mit Natriumhypobromit ergab 3-Isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) mit den in der Tafel 2 beschriebenen Eigenschaften.

#### Oxyd des 3-Isopropyliden-1-acetyl-cyclopentens-(5).

10 g Keton  $C_{10}H_{14}O$  in 30 ccm Methanol wurden mit 6.6 ccm  $n$  NaOH versetzt und bei  $0^\circ$  unter Umschütteln 16.6 ccm 10-proz. Wasserstoffperoxyd zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Tag stehengelassen, dann mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und i. Vak. destilliert. Farbloses Öl mit schwachem Geruch:  $d_{15}^0$  1.043,  $n_D^{20}$  1.47830.

$C_{10}H_{14}O_2$  (166.2) Ber. Mol.-Refr. 45.17 Gef. Mol.-Refr. 45.25.

Semicarbazon: Kleine Nadeln vom Schmp.  $181^\circ$  aus Methanol. Die Verbrennung zeigte, daß die Substanzen noch nicht analysenrein waren.

### 84. Harry Schmidt: Zur Kenntnis des Pfefferminzöls. Vorkommen von Jasmon im ätherischen Öl von *Mentha piperita* L.

[Aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A. G., Miltitz b. Leipzig.]  
(Eingegangen am 17. Mai 1947.)

In den Nachläufen des amerikanischen, russischen, italienischen und bulgarischen Pfefferminzöls wurden folgende neue Bestandteile gefunden, die z. Tl. wesentlich den feinen Geruch und Geschmack dieser Öle bedingen: das Jasmon  $C_{11}H_{16}O$ , ein Sesquiterpenketon  $C_{15}H_{24}O$ , ein Sesquiterpenalkohol  $C_{15}H_{26}O$ , *l*-Caryophyllen und ein weiteres bicyclisches Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$ , ferner eine ungesättigte Octylsäure in freier und veresterter Form. Menthofuran kommt reichlich im amerikanischen Pfefferminzöl vor, während im japanischen Pfefferminzöl die für den Geruchswert besonders wichtigen Bestandteile Jasmon und Menthofuran fehlen.

Zur Gewinnung des in allen Weltteilen sehr begehrten Pfefferminzöls werden hauptsächlich zwei Arten von Pflanzen, *Mentha piperita* L. und *Mentha arvensis* Holmes, in

<sup>8)</sup> Wallach, A. 384, 200 [1911]; 306, 275 [1899].

<sup>9)</sup> A. 306, 276 [1899].

den verschiedensten botanischen Varietäten und Formen angebaut. In den Ölen von *Mentha piperita*, die vorwiegend in Amerika, Europa und Rußland destilliert werden, sind die für die Güte eines Pfefferminzöls wichtigen geschmacklichen und geruchlichen Eigenschaften besonders ausgeprägt, während die Öle von *Mentha arvensis*, zu denen das bekannte japanische und das chinesische Pfefferminzöl zählen, zwar einen sehr hohen Mentholgehalt aufweisen, aber infolge ihres bitteren Geschmacks die billigsten aller Handelssorten sind. Von den europäischen Ölen werden besonders das englische (Mitcham), russische, italienische und bulgarische Pfefferminzöl hoch geschätzt. Wenn auch durch zahlreiche Untersuchungen die Zusammensetzung der Pfefferminzöle weitgehend bekannt ist<sup>1)</sup>, herrscht doch über die den feinen Geruch und Geschmack bedingenden Bestandteile der *Mentha piperita*-Öle noch wenig Klarheit.

Bei der Rektifikation größerer Mengen amerikanischen, russischen, italienischen und bulgarischen Pfefferminzöls mit Wasserdampf fällt auf, daß hauptsächlich die höher siedenden Anteile einen würzigen, sehr angenehmen Geruch aufweisen, der wesentlich zu dem feinen Aroma des Gesamtöls beiträgt. Für die folgenden Versuche wurden deshalb nur Nachläufe verwandt, in denen die charakteristischen Geruchsträger angereichert waren. Diese nur wenige Prozent vom Rohöl betragenden Nachläufe waren bei den Ölen verschiedener Herkunft in ihren physikalischen Eigenschaften (s. Tafel 1) und, wie sich im Laufe der Untersuchung herausstellte, auch in ihrer chemischen Zusammensetzung

Tafel 1. Eigenschaften von Pfefferminzöl-Nachläufen verschiedener Herkunft.

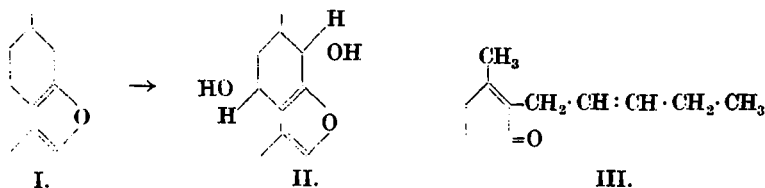
Pfefferminzöl-Nachlauf	$d_{15}$	$\alpha_D$	$n_D^{20}$	SZ.	VZ.	Acetyl-VZ.	Carbonylgeh. ber. auf $C_{10}H_{16}O$
russisch	0.944	-19° 30'	1.48712	11.8	84	190	10.4%
amerikanisch	0.939	-21° 48'	1.48172	4.2	49	180	11.4%
bulgarisch	0.952	-18° 12'	1.49507	2.8	22	140	9.1%
italienisch	0.937	-22° 24'	1.48402	2.8	21	173	9.5%

sehr ähnlich. Behandeln des Nachlaufs mit Sulfid-Hydrogencarbonat lieferte geringe Mengen nach Carvon riechender Carbonylverbindungen. Mit Hydrogensulfid konnte im italienischen Öl Benzaldehyd<sup>2)</sup> nachgewiesen werden. An freien Säuren wurden durch Ausschütteln mit Natriumcarbonatlösung ein Fettsäuregemisch erhalten, das zum großen Teil aus einer ungesättigten Octylsäure bestand, die beim Hydrieren norm. Octylsäure (Caprylsäure) lieferte. Die gleiche Säure war auch als Esterkomponente vorhanden. Durch Ausschütteln mit Kalilauge isolierte Phenole bestanden vorwiegend aus Thymol und Carvacrol. In geringer Menge war in die Lauge noch ein bei 186° schmelzender, schön krystallisierender Stoff gegangen, der zunächst für ein Lacton gehalten wurde,

<sup>1)</sup> Literaturzusammenstellung s. Gildemeister u. Hoffmann, Die Ätherischen Öle, 3. Aufl., Leipzig 1931, Bd. III, S. 786—867.

<sup>2)</sup> Da der Benzylalkohol ein beliebtes Verfälschungsmittel für Pfefferminzöle ist, ist es nicht sicher, ob Benzaldehyd ein natürlicher Bestandteil des italienischen Pfefferminzöls ist.

aber als ein Autoxydationsprodukt des Menthofurans (I) anzusprechen ist, dem nach H. Wienhaus und H. Dewein<sup>3)</sup> die Konstitutionsformel II zukommt:



Das Menthofuran, das bisher nur aus dem Blütenöl einer italienischen Mit-cham-Pfefferminze isoliert worden ist, kommt auch in allen anderen Ölen von *Mentha piperita* und besonders reichlich im amerikanischen Pfefferminzöl vor. Da es im Bereich der Menthon-Menthol-Fractionen siedet, findet es sich weniger in den Nachläufen. Für den Geruchseffekt dieser Öle ist es von wesentlicher Bedeutung.

In den von Säuren und Phenolen befreiten Nachläufen wurden die alkoholischen Anteile über die Borsäureester entfernt. Sie enthielten vorwiegend *l*-Menthol und Sesquiterpenalkohole  $C_{15}H_{26}O$ , die aber nicht einheitlich waren (Tafel 2).

Tafel 2. Sesquiterpenalkohole aus Pfefferminzöl-Nachläufen.

Aus Pfefferminzöl-Nachlauf	Sdp. <sub>10</sub>	d <sub>15</sub>	α <sub>D</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Acetyl-VZ.
russisch	128—142°	0.963	+4° 30'	1.50054	151
	142—150°	0.976	−3° 30'	1.50242	126
amerikanisch	128—142°	0.960	+6° 24'	1.50808	131
	142—150°	0.989	−2° 48'	1.50937	129
bulgarisch	136—140°	0.973	−5° 42'	1.50772	108
	140—148°	0.984	−6° 12'	1.50772	106
italienisch	130—140°	0.975	−5° 36'	1.49554	123
	140—148°	0.991	−4° 48'	1.50937	115

Aus dem gegen Borsäure indifferenten Öl, das durch Destillation in mehrere Fractionen zerlegt wurde, konnten die Carbonylverbindungen durch Semicarbazid abgeschieden werden. Neben *l*-Menthon wurden als neue Bestandteile das Fünfringketon Jasmon  $C_{11}H_{16}O$  (III) und ein Sesquiterpenketon  $C_{15}H_{24}O$  unbekannter Konstitution aufgefunden.

Wie aus der Tafel 3 ersichtlich ist, lassen die Konstanten des aus dem russischen, amerikanischen, bulgarischen und italienischen Pfefferminzöl abgeschie-

<sup>3)</sup> H. Dewein, Dissertat. Leipzig 1935.

denen Ketons einwandfrei seine Identität mit Jasmon aus natürlichem Jasminöl und synthetischem Jasmon erkennen<sup>4</sup>). Sein Vorkommen in Pfefferminzölen ist überraschend und interessant, zumal offensichtlich kein biogenetischer Zusammenhang mit den übrigen Bestandteilen besteht und Jasmon bisher nur im ätherischen Öl von *Jasminum grandiflorum* und im Jonquillenöl<sup>5</sup>) nachgewiesen worden ist. Wir können in diesem Fünfringketon, das vermutlich noch in einer Reihe anderer Naturöle enthalten ist, mit seinen bedeutenden Geruchseigenschaften einen charakteristischen und äußerst wichtigen Geruchs- und Geschmacksträger der Öle von *Mentha piperita* erblicken, wenn auch sein prozentualer Anteil gering ist und unter 0.1% liegen dürfte.

Tafel 3. Eigenschaften von Jasmon verschiedener Herkunft.

Herkunft	$d_{15}^4$	$\alpha_D$	$n_D^{20}$	Schmp. des Semicarbazon	Nach
Russ. Pfefferminzöl	0.9433	$\pm 0^\circ$	1.49875	206—208°	eigenen Versuchen
Amerikan. Pfefferminzöl	0.9473	$+0.1^\circ$	1.49903	207—208°	
Bulgar. Pfefferminzöl	0.9475	$+0.3^\circ$	1.49837	207—208°	
Italien. Pfefferminzöl	0.9451	$\pm 0^\circ$	1.49979	208°	
<i>Jasminum grandiflorum</i>	0.9462	$\pm 0^\circ$	1.50067	204—206°	Treff u. Werner, B. 68, 152 [1933].
<i>Jasminum grandiflorum</i>	0.949	$\pm 0^\circ$	1.49790 (bei 23°)	209—210°	Ruzicka u. Pfeifer, Helv. 16, 1208 [1933].
Synthetisch	0.9466	$\pm 0^\circ$	1.50058	204—206°	Treff u. Werner, B. 68, 644 [1935].

Während das Jasmon leicht ein gut krystallisierendes Semicarbazon bildet und sich auf diese Weise gut abscheiden und reinigen läßt, konnten von dem neuen Sesquiterpenketon keine festen Derivate erhalten werden. Es wurden deshalb die gegen Semicarbazid indifferenten Anteile durch Dampfdestillation entfernt und das flüssige Semicarbazon durch Phthalsäure zerlegt, wobei ein hellgelbes Öl mit feinem, entfernt an Kamille erinnerndem und für den Nachlauf typischem Geruch erhalten wurde, dessen Ketongehalt durch Hydroxylamin-titration zu 85% bestimmt wurde.

Nach Abtrennung der Carbonylverbindungen blieb ein vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen der Sesquiterpenreihe bestehendes Öl zurück, aus dem *l*-Caryophyllen und ein gleichfalls bicyclisches, jedoch rechtsdrehendes Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$  herausgearbeitet wurden (s. Tafel 4). Caryophyllen, das in Naturölen sehr verbreitet ist und sich leicht durch sein festes Hydrat identifizieren läßt, war

<sup>4</sup>) Ein mir freundlicherweise von Hrn. Dr. H. Werner überlassenes Jasmonsemicarbazon aus natürlichem Jasminöl, das bei 206° schmolz, gab mit meinen Präparaten gemischt, keine Erniedrigung der Schmelzpunkte.

<sup>5</sup>) F. Elze, *Riechstoffindustrie* 1926, 181.

bisher nur im japanischen Pfefferminzöl nachgewiesen worden<sup>6)</sup>). Cineol, das in allen Ölen von *Mentha piperita*, jedoch nicht im japanischen Öl vorkommt,

Tafel 4. Sesquiterpene aus Pfefferminzöl-Nachläufen.

Aus Pfefferminzöl-Nachlauf	$d_{15}$	$\alpha_D$	$n_D^{20}$	Sdp. <sub>760</sub>	Bemerkungen
russisch	0.909	-22°	1.50120	255—257°	Caryophyllen, Hydrat, Schmp. 94°
	0.929	+28° 54'	1.50642	264—266°	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
amerikanisch	0.910	-12° 24'	1.50267	255—256°	Caryophyllen, Hydrat, Schmp. 95°
	0.9285	+26°	1.50946	264—266°	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
bulgarisch	0.909	-17° 30'	1.50205	256°	Caryophyllen, Hydrat, Schmp. 94°
	0.928	+27° 36'	1.50873	264°	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
italienisch	0.910	-11°	1.50036	254—256°	Caryophyllen, Hydrat, Schmp. 94°
	0.919	+18°	1.50364	264°	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>

wurde über die Resorcinverbindung abgeschieden, während Menthofuran in den Nachläufen schwer zu fassen war, aber aus amerikanischem Originalöl reichlich erhalten werden konnte. Die nähere Untersuchung der Ester steht noch aus.

#### Beschreibung der Versuche.

Es wird nur die Untersuchung des russischen Pfefferminzöl-Nachlaufs beschrieben, die bei den anderen Ölen analog vorgenommen wurde und zu den gleichen Ergebnissen führte.

Freie Säuren: 2 kg Nachlauffraktion (Konstanten s. in der Tafel 1), dreimal mit 2-proz. Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt, lieferte nach dem Ansäuern der durch Ausäthern gereinigten Lösung 29 g Säuren:  $d_{15}$  0.927,  $\alpha_D$ : +4°, SZ. 400. Die Destillation bei gewöhl. Druck zeigte folgendes Bild (Tafel 5):

Tafel 5.

Nr.	g	Sdp. 760	$d_{15}$	$\alpha_D$	SZ.
1	2.00	182—208°	0.941	+0° 30'	465
2	3.25	—235°	0.940	-0° 24'	414
3	4.25	—240°	0.921	+2° 36'	370
4	5.80	—245°	0.923	+1° 24'	353
5	6.25	—250°	0.924	±0°	346
6	3.80	—253°	0.924	+1° 36'	346
7	2.00	—258°	—	+0° 48'	331

<sup>6)</sup> W. F. Short, Journ. Soc. chem. Ind., Chem. and Ind. 50, 158 [1931].

Die hohen spez. Gewichte der einzelnen Fraktionen deuten auf ungesättigte Säuren. Fraktion 5 mit Raney-Nickel hydriert gab Caprylsäure ( $d_{15}$  0.908,  $\alpha_D$ :  $\pm 0^\circ$ , SZ. 369, Sdp.<sub>760</sub> 237—240°; Schmp. des Amids 104—105°).

$C_8H_{16}O_2$  (144.2) Ber. C 66.66 H 11.11 Gef. C 67.08 H 11.18.

Estersäuren: Die durch Verseifung der Ester erhaltenen Säuren waren den freien Säuren ähnlich:  $d_{15}$  0.923,  $\alpha_D$ :  $+2^\circ$ , SZ. 380.

Phenole: Nach der Behandlung mit Natriumcarbonat wurden dem Ausgangsmaterial 23 g Phenole mit 2-proz. Kalilauge entzogen, aus denen sich 16 g Thymol vom Schmp. 49° abtrennen ließen. Der Rest enthielt Carvacrol ( $d_{15}$  0.989,  $\alpha_D$ :  $\pm 0^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.51907;  $\alpha$ -Naphthylurethan: Schmp. 281°).

Menthofuran: Bei der Destillation der Phenole erstarrte der Kolbenrückstand kristallin. Die Kristalle ließen sich durch Abspritzen mit Äther, worin sie schwer löslich waren, reinigen und schmolzen aus Methanol umkristallisiert bei 186°. Sie waren vollkommen geruch- und geschmacklos und enthielten kein Methoxyl.

$C_{10}H_{14}O_2$  (182.2) Ber. C 65.90 H 7.75 Gef. C 65.49 H 7.74.

Mit dem gleichschmelzenden Autoxydationsprodukt des Menthofurans gemischt, ergab sich keine Schmelzpunkterniedrigung.

Abscheidung der Alkohole über die Borsäureester: Das von Säuren und Phenolen befreite Ausgangsmaterial (etwa 1900 g) wurde über 150 g Borsäure zunächst bei geringem und nach Abscheidung des Wassers bei hohem Vakuum destilliert. Das abdestillierte Öl, nochmals mit 55 g Borsäure behandelt, gab 710 g indifferentes Öl von folgenden Eigenschaften:  $d_{15}$  0.930,  $\alpha_D$ :  $-1.6^\circ$ , VZ. 70, >CO-Geh. (titrimetr.) 18% ber. auf  $C_{10}H_{18}O$ . Aus dem zähflüssigen Borsäureester wurden 942 g Alkohole durch Dampfdestillation gewonnen, wobei ein Verlust von über 200 g zu verzeichnen war. Die Vakuumdestillation ergab folgendes Bild (Tafel 6):

Tafel 6.

Nr.		Sdp. <sub>10</sub>	$d_{15}$	$n_D^{20}$	$\alpha_D$	Acetyl-VZ.
1	395	96—100°	fest	—	$-35^\circ$	275
2	122	—104°	0.925	1.48257	$-24^\circ$	250
3	115	—120°	0.945	1.49987	$+6^\circ$	179
4	66	—142°	0.963	1.50045	$+4.5^\circ$	151
5	92	—150°	0.976	1.50242	$-3.5^\circ$	126
6	114	—160°	0.980	1.50346	$-9^\circ$	148

904

Die Fraktionen 1 und 2 bestanden hauptsächlich aus *l*-Menthol, die Fraktionen 5 und 6 aus Sesquiterpenalkoholen.

$C_{15}H_{26}O$  (222.3) Ber. C 81.02 H 11.80 Gef. (Frakt. 5) C 81.28 H 11.45

Gef. (Frakt. 6) C 80.92 H 11.66.

Die Sesquiterpenalkohole sind bicyclisch, denn beim Hydrieren von Fraktion 6 mit Raney-Nickel wurde eine Doppelbindung reduziert:  $d_{15}$  0.956,  $\alpha_D$   $-4^\circ 24'$ ,  $n_D^{20}$  1.49573.

$C_{15}H_{28}O$  (224.3) Ber. C 80.28 H 12.59 Gef. C 80.12 H 12.23.

Etwa  $\frac{1}{3}$  war bis zum Kohlenwasserstoff reduziert worden:  $d_{15}$  0.909,  $\alpha_D$   $\pm 0^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.48809.

$C_{15}H_{28}$  (208.3) Ber. C 86.53 H 13.46 Gef. C 86.60 H 13.12.

Untersuchung des gegen Borsäure indifferenten Öles: 710 g indifferentes Öl wurden zweimal über eine Perlenkolonne destilliert und folgende 7 Fraktionen erhalten (Tafel 7):

Tafel 7.

Nr.	g	Sdp. <sub>10</sub>	d <sub>15</sub>	α <sub>D</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Carbonyl- geh. *)	VZ.
1	65	68 — 96°	0.918	+ 1°	1.46161	62%	64
2	115	—110°	0.930	—10° 12'	1.47537	28%	100
3	82	—120°	0.934	— 9° 36'	1.49383	5%	81
4	150	—126°	0.934	— 2° 36'	1.49989	• 5%	59
5	71	—128°	0.934	+ 2°	1.50233	4%	59
6	77	—134°	0.937	+ 9° 24'	1.50327	3%	59
7	75	—136°	0.950	+15° 36'	1.50380	8%	50
635							

\*) ber. auf Menthon.

Menthon und Cineol aus Fraktion 1 und 2: Mit Semicarbazid ließen sich 80 g Semicarbazon vom Schmp. 187° abscheiden, die mit Phthalsäure zerlegt 40 g Menthon-Isomenthon-Gemisch lieferten (α<sub>D</sub>: +10° 30'). Die Mutterlaugen wurden neutralisiert und mit Dampf destilliert. Nach wiederholter Behandlung über Natrium gab das Destillat 10 g über die Resorcinverbindung gereinigtes Cineol (d<sub>15</sub> 0.912, α<sub>D</sub>: —0° 18'). Schmp. der Cineol-Resorcin-Verbindung 81°.

Jasmon und *l*-Caryophyllen aus Fraktion 3 und 4: Beide Fraktionen wurden vereinigt (225 g), alkoholisch verseift und über 5 g Borsäure destilliert. Die alkohol. Anteile (26 g) waren hauptsächlich *l*-Menthol. Das gegen Borsäure indifferente Öl (148 g, d<sub>15</sub> 0.920, α<sub>D</sub>: —5° 30', n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.49837), enthaltend 5% titrimetr. bestimmtes Keton, gab mit Semicarbazidacetat versetzt nach mehrtägigem Stehen reiche Krystallabscheidungen. Schmp. aus Methanol 204—206° und nach wiederholtem Umkrystallisieren 207—208°; Ausb. 20 g.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>3</sub> (221.2) Ber. C 65.16 H 8.60 Gef. C 65.44 H 8.67.

10 g des Semicarbazons mit Wasserdampf in Gegenwart von Phthalsäure destilliert ergaben 5 g wasserhelles Öl mit charakteristischem Jasmon-Geruch. Konstanten s. in der Tafel 3.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O (164.2) Bef. C 80.48 H 9.75 Gef. C 80.30 H 9.87.

Nach Abtrennen des Jasmonsemicarbazons wurde das Filtrat neutralisiert und mit Dampf destilliert, wobei 91 g meist aus Sesquiterpenen bestehendes Öl erhalten wurden, das mehrfach über Natrium destilliert in folgende Fraktionen zerlegt wurde (Tafel 8):

Tafel 8.

Nr.	g	Sdp. <sub>8</sub>	d <sub>15</sub>	α <sub>D</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
1	17.5	116—118°	0.916	—10°	1.49818
2	16.0	118°	0.917	— 6.5°	1.50167
3	7.5	—120°	—	— 2°	1.50282
4	7.5	—120°	—	+ 5°	1.50390
48.5					

Ein anderer Versuch ergab eine Sesquiterpenfraktion mit folgenden Konstanten: Sdp.<sub>760</sub> 255—257°,  $d_{15}$  0.909,  $\alpha_D$ : -22°,  $n_D^{20}$  1.50120.

$C_{15}H_{24}$  (204.3) Ber. C 88.16 H 11.84 Mol.-Refr. 66.15

Gef. C 88.13 H 11.69 Mol.-Refr. 66.51.

Durch Bromtitration wurden 2 Doppelbindungen festgestellt; bei der Hydrierung wurden 4 Wasserstoffatome aufgenommen und ein Kohlenwasserstoff von folgenden Eigenschaften erhalten: Sdp.<sub>760</sub> 258°,  $d_{15}$  0.884,  $\alpha_D$  -3° 36',  $n_D^{20}$  1.47525.

$C_{15}H_{28}$  (208.3) Ber. C 86.53 H 13.46 Gef. C 87.04 H 13.58.

Die Hydratisierung mit Eisessig-Schwefelsäure gab einen über 90° schmelzenden Alkohol, der mit Caryophyllenalkohol identisch war (Misch-Schmp.).

d-Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$  aus den Fraktionen 5 und 6 (Tafel 7): Beide Fraktionen vereinigt und durch Destillation über Natrium von sauerstoffhaltigen Bestandteilen befreit lieferten bei der Destillation Sesquiterpenfraktionen, die im Gegensatz zum Caryophyllen rechts drehen (Tafel 9).

Tafel 9.

Nr.	g	Sdp. <sub>s</sub>	$d_{15}$	$\alpha_D$	$n_D^{20}$
1	24	116—120°	0.922	+ 2°	1.50336
2	11	120°	0.925	+ 8°	1.50587
3	10	120°	0.926	+14°	1.50626
4	12	120°	0.928	+18°	1.50726
5	14	—122°	0.929	+26°48'	1.50753

$C_{15}H_{24}$  (204.3) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 87.53 H 11.73 (Fraktion 5).

Die Hydratisierung mit Eisessig-Schwefelsäure gab keinen festen Alkohol; die Doppelbindungen ließen sich nicht mit Brom titrieren, da nach Zugabe von wenig Bromlösung eine tiefrote Farbe entstand. Bei der Hydrierung wurde ein Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{28}$  ( $d_{15}$  0.901,  $\alpha_D$ : -8°,  $n_D^{20}$  1.48712) erhalten.

$C_{15}H_{28}$  (208.3) Ber. C 86.53 H 13.47 Gef. C 86.80 H 12.75.

Sesquiterpenketon  $C_{15}H_{24}O$  aus Fraktion 7 (Tafel 7): Die Gesamtmenge von Fraktion 7 (74 g) wurde mit der ber. Menge Semicarbazidacetat versetzt und soviel Methanol zugegeben, daß klare Lösung eintrat. Da nach 4 Tagen noch keine Krystallabscheidung eingetreten war, wurde neutralisiert und mit Dampf das flüchtige Öl entfernt. Der Kolbenrückstand wurde nach Zusatz von Phthalsäure weiter mit Dampf destilliert. Erhalten wurden 3.5 g eines hellgelben Öls mit typischem Nachlaufgeruch und folgenden Eigenschaften:  $d_{15}$  0.9497,  $\alpha_D$ : +3°,  $n_D^{20}$  1.49980, Gehalt an Keton  $C_{15}H_{24}O$  85%.

$C_{15}H_{24}O$  (220.3) Ber. C 81.82 H 10.92 Gef. C 81.34 H 10.58.

Das gegen Semicarbazid indifferente Öl (62 g) enthielt das gleiche rechts drehende Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$ , wie es aus den Fraktionen 5 und 6 (Tafel 7) isoliert worden ist;  $d_{15}$  0.929,  $\alpha_D$ : +28° 42',  $n_D^{20}$  1.50648.

Abtrennung von Menthofuran aus amerikanischem Pfefferminzöl: 7 kg amerikanisches Mitcham-Pfefferminzöl ( $d_{15}$  0.908,  $\alpha_D$ : -24° 20') mit 55% Alkoholen ber. auf Menthol, wurden verseift und durch viermaliges Behandeln mit Borsäure die alkoholischen Anteile weitgehend entfernt. Aus dem gegen Borsäure indifferenten Öl wurden mit 1600 g Semicarbazid die Ketone (Menthon,  $d_{15}$  0.900,  $\alpha_D$ : -17°) abgeschieden und die restliche Ölmenge wurde nach wiederholter Destillation über Natrium mit 50-proz. Resorcinlösung ausgeschüttelt. Erhalten 250 g Roh-Cineol ( $d_{15}$  0.925,  $\alpha_D$ : -1°, Erstp. -7°). Das nicht mit Resorcin in Reaktion getretene Öl (etwa 600 g) wurde fraktioniert destilliert (Tafel 10):



Tafel 10.

Nr.	g	Sdp. °	$d_{15}$	$\alpha_D$	$n_D^{20}$	Bestandteile
1	104	43 — 48°	0.866	-14° 24'	—	Terpene
2	82	— 50°	0.867	-15° 4'	—	
3	90	— 55°	0.875	-14° 0'	—	
4	75	— 66°	0.904	+ 4° 42'	1.47171	
5	75	— 72°	0.918	+12° 31'	1.47328	
6	50	72°	0.921	+23° 15'	1.47594	Menthofuran
7	25	— 78°	0.964	+71° 22'	1.48596	
8	20	— 79°	0.967	+83° 23'	1.48636	
9	20	— 80°	0.973	+85° 37'	1.48636	
10	80	-120°	—	+43°	—	

621

Die Fraktionen 7—9 (Tafel 10) bestanden vorwiegend aus Menthofuran, dessen maximaler Drehungswert bei +93.4° liegt. Durch Einwirkung von Luftsauerstoff entstand in kurzer Zeit das charakteristische Autoxydationsprodukt vom Schmp. 186°.

### 85. Max Coenen: Substitutionsreaktionen an doppelt gebundenen Methylen- und Methingruppen.

[Aus dem Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer,  
Werk Uerdingen/Rh.]

(Eingegangen am 19. März 1947\*.)

Die Reaktionen von Verbindungen, die eine einseitig stark positive Äthylenlücke enthalten, mit Isocyanaten und Ketenen wurden untersucht. Die  $\beta$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe der Äthylene verhält sich bei diesen Reaktionen sehr ähnlich wie die NH<sub>2</sub>-Gruppe von Aminen. Sie lagert sich unter Bildung eines Säureamids oder eines Ketons an die kumulierte Doppelbindung der Isocyanate oder Ketene an. Ein Vergleich der Geschwindigkeit der Reaktionen von Aminen einerseits und positivierten Äthylenen andererseits mit Isocyanaten macht für beide Typen den gleichen Reaktionsmechanismus sehr wahrscheinlich. Die Analogie in der Reaktionsfähigkeit zwischen Aminen und positivierten Äthylenen läßt sich aus den mesomeren Grenzstrukturen der positivierten Äthylene erklären.

Die charakteristische Reaktion aliphatischer Doppelbindungen ist die Addition an die Lücke. Eine echte Substitution, d. h. ein unmittelbarer Austausch der H-Atome doppelt gebundener Methylen- oder Methingruppen ohne primäre Addition ist bisher an nicht cyclischen Doppelbindungen kaum bekannt.

Im folgenden werden einige Reaktionen mitgeteilt, die als echte Wasserstoff-Substitution an doppelt gebundenen CH<sub>2</sub>- oder CH-Gruppen angesprochen werden müssen. Schon länger ist bekannt, daß heterocyclische Chinonmethide sich mit Verbindungen, die kumulierte Doppelbindungen besitzen,

\*) Die Versuche wurden bereits im Herbst 1939 durchgeführt. Aus kriegsbedingten Gründen kann die Veröffentlichung erst jetzt erfolgen.