

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

88. Jahrg. Nr. 4

S. 453 – 596

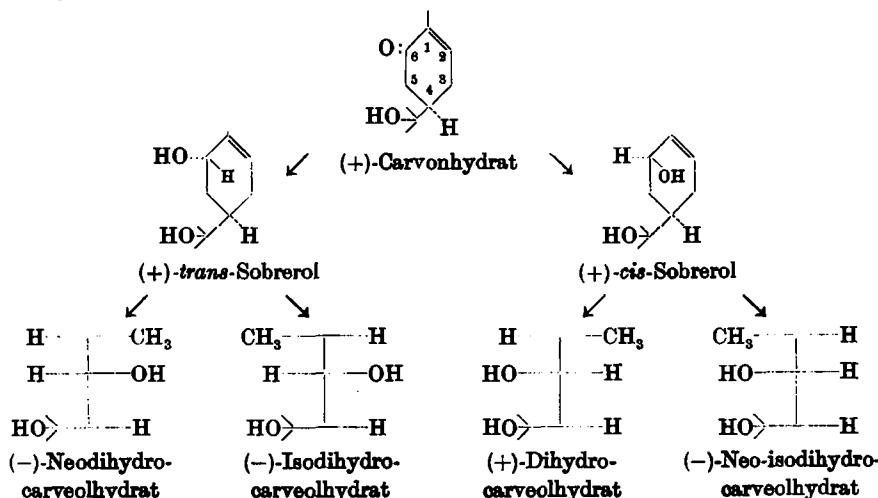
70. Harry Schmidt: Zur Konfiguration der raumisomeren Dihydroso-
brerole (Dihydrocarveolhydrate)

[Aus dem Laboratorium des VEB Schimmel, Miltitz bei Leipzig]

(Eingegangen am 18. Dezember 1954)

Die Hydrierung des optisch aktiven *cis*- und *trans*-Soberols führt zu je zwei diastereomeren Glykolen, deren Konfiguration sich aus der Bildungsweise und den Beziehungen zu den strukturidentischen Dihydrocarveolhydraten ergibt.

Bei der Hydrierung der beiden optisch aktiven *cis-trans*-isomeren Soberole, über deren Darstellung aus Carvonhydrat kürzlich berichtet wurde¹⁾, entsteht ein drittes Asymmetriezentrum am C¹, was zur Bildung von je zwei diastereomeren Glykolen führt. Diese sind mit den Dihydrocarveolhydraten strukturidentisch und entsprechen in ihrer Konfiguration den ihnen zugrunde liegenden Dihydrocarveolen. Möglich sind 8 optisch aktive Formen und 4 Antipodenpaare, zu deren Unterscheidung die bei den Mentholen und Carvomentholen übliche Bezeichnungsweise gewählt wird. Es ergeben sich für die zur *d*-Limonen-Reihe gehörenden Dihydrosoberrole²⁾ die folgenden räumlichen Verhältnisse, wobei die Oxyisopropylgruppe am C⁴ richtungweisend ist und ihre Lage in der jeweiligen sterischen Reihe unverändert bleibt. Aus (+)-*trans*-Soberol entstehen durch Hydrieren (–)-Neodihydrocarveolhydrat und (–)-Isodihydrocarveolhydrat und aus (+)-*cis*-Soberol (+)-Dihydrocarveolhydrat

¹⁾ H. Schmidt, Chem. Ber. 86, 1437 [1953].²⁾ Im folgenden nur mit Dihydrocarveolhydrat bezeichnet.

und (-)-Neo-isodihydrocarveolhydrat. Die gut kristallisierenden sek.-tertiären Glykole der Bruttoformel $C_{10}H_{20}O_2$ unterscheiden sich in Schmelzpunkt, Drehung und Löslichkeit. Sie bilden destillierbare Monobenzoësäureester, die sich zu ihrer Reinigung eignen. Nur das Neo-isodihydrocarveolhydrat bindet Kristallwasser.

In der Literatur liegen nur Angaben von O. Wallach³⁾ über die Hydrierung von natürlichem (+)-Soberrol und dessen Racemat (Pinolhydrat) mit kolloidalem Palladium vor. Die beschriebenen Glykole sind schmelzpunktsidentisch mit (-)-Neodihydrocarveolhydrat und dessen Racemat.

Die Hydrierung von *cis*- und *trans*-Soberrol wurde mit Raney-Nickel oder einem anderen neutralen Nickelkatalysator in Äthanollösung unter Druck bei 100–150° durchgeführt. Es bildete sich ein Gemisch der Stereoisomeren, das von der Art des Katalysators und der Hydrierungstemperatur abhängig war. Zu hohe Temperaturen und zu aktiver Katalysator bewirkten Wasserabspaltung unter Bildung von Dihydropinol und Carvomethol. Die Hydrierung der Soberrol-benzoësäureester gelang nicht.

Obwohl im Hydrierungsprodukt nur zwei diastereomere Glykole vorliegen, war die Trennung durch Kristallisation aus Benzol, Essigester oder Wasser sehr unbefriedigend. Lediglich das schwer lösliche, bei 158° schmelzende Neodihydrocarveolhydrat konnte aus hydriertem *trans*-Soberrol durch Kristallisation rein abgeschieden werden. Vorteilhafter für die Trennung erwies sich der Weg über die Benzoate, da nur Iso- und Neo-isodihydrocarveolhydrat feste Monobenzoësäureester bilden. Aus dem Benzoatgemisch des hydrierten *cis*-Soberrols kristallisierte der Ester des Neo-isodihydrocarveolhydrats gut aus und ließ sich abschleudern und umkristallisieren. Er schmolz bei 104° und gab nach dem Verseifen reines Neo-isodihydrocarveolhydrat, das aus Wasser in großen kristallwasserhaltigen, an der Luft leicht verwitternden Rhomben kristallisierte und kristallwasserfrei bei 93–94° schmolz. Aus den flüssigen Benzoatmutterlaugen konnte nach der Verseifung reines Dihydrocarveolhydrat vom Schmp. 112° durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol isoliert werden. Beim hydrierten *trans*-Soberrol lagen die Verhältnisse ähnlich, doch weniger günstig. Um zu einem festen Benzoat zu kommen, war es nötig, das rohe Hydrierungsprodukt aus Wasser oder Benzol vorzukristallisieren und einen Teil des Neodihydrocarveolhydrats abzuscheiden. Das Benzoat erstarrte allmählich zu einer wachsartigen Masse, die sich weder abpressen noch umkristallisieren ließ. Lediglich durch Auskochen mit viel methanolhaltigem Wasser konnte eine Reinigung erzielt und das Benzoat als amorphes weißes Pulver vom Schmp. 56–58° gewonnen werden. Das *p*-Nitrobenzoat des rohen *trans*-Dihydrosobrerols war eine halbfeste Masse, aus der sich durch mehrfache Kristallisation aus Alkohol-Essigester ein Nitrobenzoat vom Schmp. 108–110° abscheiden ließ. Das aus dem Benzoe- und Nitrobenzoësäureester durch Verseifung isolierte Dihydrocarveolhydrat schmolz scharf bei 120 bis 120.5°, doch dürfte der Reinheitsgrad noch umstritten bleiben. Tafel 1 gibt einen Überblick über die Eigenschaften der diastereomeren Dihydrocarveolhydrate.

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 381, 61 [1911]; 414, 196 [1918].

Die Raumlage der Methyl-, Oxy- und Oxyisopropylgruppe ergibt sich aus den konfigurativen Beziehungen zum *cis*- und *trans*-Sobrerol und zu den Dihydrocarveolen, von denen drei stereoisomere Formen als natürliche Bestandteile des Kümmelöls bekannt sind⁷⁾. Es sind dies (+)-Dihydrocarveol,

Tafel 1. Eigenschaften der diastereomeren Dihydrocarveolhydrate der *d*-Limonen-Reihe⁴⁾

	Schmp.	Spezif. Drehung ⁵⁾	Benzoat Schmp. ⁶⁾	<i>p</i> -Nitro- benzoat Schmp. ⁵⁾	Dinitro- benzoat Schmp. ⁵⁾
(+)-Dihydrocarveol- hydrat ⁶⁾	111—112°	+21°	fl. [α] _D : +60°	ca. 60° [α] _D : +40°	116—117° [α] _D : +46°
(-)-Neodihydrocar- veolhydrat ⁶⁾	158—159°	-40°	fl. [α] _D : -36°	100—101° [α] _D : -20°	152—153° [α] _D : -16°
(-)-Isodihydrocar- veolhydrat	120—120.5°	-24°	56—58° [α] _D : -12°	108—110° [α] _D : -1°	
(-)-Neo-isodihydro- carveolhydrat	93—94°	-26°	103—104° [α] _D : -28°	84—86° [α] _D : -24°	ca. 90° [α] _D : -16°

(-)-Neodihydrocarveol und ein linksdrehender mit „Isodihydrocarveol“ bezeichneter Alkohol, deren Hydrate mit den Hydrierungsprodukten der Sobrerole identisch sind. Beim „Isodihydrocarveol“ bestand noch Unklarheit über die räumliche Lage der Oxygruppe. Diese muß jedoch der Neoiso-Form entsprechen, da das Hydrat des „Isodihydrocarveols“ mit dem Hydrierungsprodukt aus *cis*-Sobrerol identisch ist⁷⁾. Auch die Neigung zur Kristallwasserbindung weist auf die Neoiso-Form hin.

Die räumliche Behinderung, welche die sek. Oxygruppe durch die Methyl- und Oxyisopropylgruppe erfahren sollte, kommt in der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Esterverseifung nur teilweise zum Ausdruck. Am schwersten verseift sich der Benzoësäureester des Neodihydrocarveolhydrats, aber auffällig leicht der des Neo-isodihydrocarveolhydrats, was mit dem Begriff der

⁴⁾ Alle Drehungswerte sind abgerundet.

⁵⁾ Die Drehungen der Dihydrocarveolhydrate und der Benzoate wurden in Äthanol und die der Nitro- und Dinitrobenzoate in Chloroform-Lösung (1 g in 10 ccm) bei 20° im 1-dm-Rohr bestimmt.

⁶⁾ Das Racemat des Dihydrocarveolhydrats schmolz bei 107—108° und das des Neodihydrocarveolhydrats bei 139—140°. Vergl. Fußnote 1 und die folgende Arbeit.

⁷⁾ H. Schmidt, Chem. Ber. 83, 193 [1950]. Der für das Hydrat des „Isodihydrocarveols“ angegebene Schmp. von 86—87° ist zu niedrig. Das vollkommen wasserfreie Glykol schmilzt bei 93—94°, nimmt jedoch sehr leicht Feuchtigkeit auf unter Absinken des Schmelzpunktes.

sterischen Hinderung nicht im Einklang steht. Analoga bestehen in der Umsetzungsgeschwindigkeit der Ester ähnlicher Diastereomerer mit Grignard-Reagens nach W. Treibs⁸⁾.

Bei der Oxydation der diastereomeren Dihydrocarveolhydrate zu den entsprechenden Ketonen vermindert sich die Zahl der Asymmetriezentren von 3 auf 2, so daß zwei Oxyketone zu erwarten sind, die in bezug auf C¹ und C⁴ *cis-trans*-Isomere sind. Aus (+)-Dihydro- und (-)-Neodihydrocarveolhydrat entstehen (-)-*trans*-Dihydrocarvonhydrat und aus (-)-Iso- und (-)-Neo-isodihydrocarveolhydrat (-)-*cis*-Dihydrocarvonhydrat. Die Oxycarvomenthone sind flüssig und unterscheiden sich in ihren Konstanten wenig, jedoch erheblich im Drehungsvermögen. Eigenartigerweise sind die Semicarbazone identisch, die Oxime aber verschieden und nur das Oxim der *trans*-Form fest. Während aus den Semicarbazonen die Oxyketone nicht unverändert regenerierbar sind, führt die Reinigung über die kristallisierte Hydrogensulfitverbindung zu Drehungsveränderungen durch Invertierung.

Hydriert man (+)-Carvonhydrat unter Druck bis zum gesättigten Glykol, so entsteht ein Gemisch der stereoisomeren Dihydrocarveolhydrate, aus dem nur (-)-Neodihydrocarveolhydrat durch Kristallisation rein abgeschieden werden kann. Die selektive Hydrierung der Doppelbindung führt vorwiegend zum (-)-Isodihydrocarvonhydrat.

Beschreibung der Versuche

Alle optischen Drehungen wurden, soweit nicht anders angegeben, in Äthanol-Lösung (1 g in 10 ccm) bei 20° im 1-dm-Rohr bestimmt.

Hydrierung von *cis*- und *trans*-Sobrerol

100 g (+)-*cis*-Sobrerol, Schmp. 108°, [α]_D: +15°, wurden in 100 g Äthanol mit 10 g Raney-Katalysator im Hochdruckschüttelautoklaven bei 125–135° bis zur Wassersättigung hydriert. Das Hydrierungsprodukt war nach der Vakuumdestillation eine farblose, zähflüssige Masse (90 g), die allmählich kristallisierte; [α]_D: +1°.

100 g (+)-*trans*-Sobrerol, Schmp. 149–150°, [α]_D: +150°, in gleicher Weise mit Raney-Nickel hydriert, ergaben 93 g i. Vak. destilliertes Hydrierungsprodukt, das rasch kristallisierte; Schmp. 103–107°; [α]_D: -27°.]

Isolierung von Neo-isodihydrocarveolhydrat und Dihydrocarveolhydrat aus hydriertem *cis*-Sobrerol

Benzoylierung: 75 g hydriertes *cis*-Sobrerol wurden mit 150 g Pyridin, reinst, und 68 g Benzoylchlorid mehrere Tage stehengelassen und anschließend 2 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt. In üblicher Weise aufgearbeitet, wurden 88 g i. Vak. destilliertes, dickflüssiges Benzoat erhalten ([α]_D: +6°), aus dem sich allmählich Kristalle abschieden.

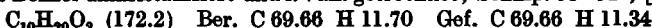
Benzoat des Neo-isodihydrocarveolhydrats: Vom Benzoylierungsprodukt wurden die festen Anteile durch Zentrifugieren abgetrennt und 4 mal aus 80-proz. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 20 g reiner Benzoäureester; Schmp. 103–104°; [α]_D: -24.5°.

C₁₇H₂₄O₃ (276.3) Ber. C 73.86 H 8.75 Gef. C 74.17 H 8.67

Der Analyse nach liegt das Monobenzoat vor.

⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 556, 10 [1944]; H. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 549 [1944].

(-)-Neo-isodihydrocarveolhydrat: 10 g krist. Benzoat wurden 2 Stdn. alkoholisch verseift, das Äthanol durch Dampfdestillation entfernt und der wäsr. Kolbenrückstand ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde i. Vak. destilliert, das schnell erstarrende Destillat aus Benzol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet; Schmp. 93–94°; $[\alpha]_D$: -26.6°.



Aus heißem Wasser umkristallisiert, bildeten sich Rhomben oder Nadeln, die an der Luft schnell verwitterten, zwischen 65 und 75° schmolzen und kristallwasserhaltig waren; $[\alpha]_D$: -34°.

p-Nitrobenzoat: Kristallisiert schlecht; Schmp. 84–86°; $[\alpha]_D$: -24° (Chlf.).

Dinitrobenzoat: Kristallisiert sehr schlecht; Schmp. ca. 95°; $[\alpha]_D$: -16° (Chlf.).

Das (-)-Neo-isodihydrocarveolhydrat vom Schmp. 93–94° war identisch mit dem Hydrat des „Isodihydrocarveols“ aus Kümmelöl, dessen Schmelzpunkt mit 86–87° früher zu niedrig angegeben worden ist⁹). Auch die Benzoate waren identisch (Misch-Schmp.).

(+)-Dihydrocarveolhydrat: Aus den flüssigen Benzoatanteilen vom hydrierten cis-Sobrerol wurden nach der Verseifung 40 g rohes Dihydrocarveolhydrat vom Schmp. 97–99°, $[\alpha]_D$: +15°, isoliert. Nach 7 maliger Kristallisation aus Benzol änderten sich die Konstanten nicht mehr. Schmp. 111–112°; $[\alpha]_D$: +20.5°; Misch-Schmp. mit dem Hydrat aus (+)-Dihydrocarveol (Natrium-Reduktionsprodukt des (+)-Carvons)⁹).

Monobenzoat: Flüssig; $[\alpha]_D$: +60.2°.

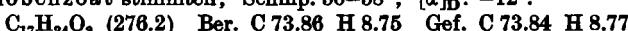
p-Nitrobenzoat: Schmp. ca. 60°; $[\alpha]_D$: +40.8°; kristallisiert schlecht.

Dinitrobenzoat: Schmp. 116–117°; $[\alpha]_D$: +46.3°.

Isolierung von Neodihydrocarveolhydrat und Isodihydrocarveolhydrat aus hydriertem *trans*-Sobrerol

(-)-Neodihydrocarveolhydrat: 80 g hydriertes *trans*-Sobrerol wurden in der 30fachen Menge Wasser unter Zugabe von etwas Methanol gelöst. Die Lösung wurde filtriert, wobei geringe Mengen öliger Anteile auf dem Filter zurückblieben. Nach mehrtagigem Aufbewahren hatten sich etwa 15 g lange Nadeln vom Schmp. 113–115°, $[\alpha]_D$: -32°, abgeschieden, die nach weiterer 4 maliger Kristallisation aus Wasser die Konstanten des Neodihydrocarveolhydrats zeigten: Schmp. 157–158°, $[\alpha]_D$: -40.1°.

Benzoat des (-)-Isodihydrocarveolhydrates: Die wäsr. Mutterlaugen wurden eingedampft und 50 g Glykol vom Schmp. 110–114°, $[\alpha]_D$: -23°, als Rückstand erhalten, die in Pyridinlösung benzoiliert wurden. Erhalten wurden 60 g i. Vak. destilliertes Benzoat, das nach mehrtagigem Stehenlassen zu einer weißen, wachsartigen Masse erstarnte; Schmp. 50–53°; $[\alpha]_D$: -14°. Das Benzoat ließ sich nicht aus Benzol, Petroläther oder verd. Äthanol umkristallisieren, sondern schied sich nach Verflüchtigung des Lösungsmittels als viscoses, allmählich erstarrendes Öl ab. Beim Auskochen mit der 100fachen Menge 10-proz. Methanol ging ein Teil in Lösung, der sich beim Abkühlen der heiß filtrierten Lösung als weiße, flockige, amorphe Masse abschied, die, abgesaugt und getrocknet, zu einem weißen Pulver zerfiel. Aus 20 g wachsartigem Benzoat wurden auf diese Weise durch mehrmaliges Auskochen 10 g pulveriges Benzoat erhalten, dessen Analysenzahlen auf das Monobenzoat stimmten; Schmp. 56–58°; $[\alpha]_D$: -12°.



(-)-Isodihydrocarveolhydrat: 9 g amorphes Benzoat wurden 2 Stdn. alkoholisch verseift. Das Glykol wurde ausgeäthert und 2 mal aus Benzol umkristallisiert. Lange, dünne Nadeln vom Schmp. 120–120.5°; $[\alpha]_D$: -24.2°.

p-Nitrobenzoat: Aus rohem hydriertem Sobrerol hergestellt. Nach 5 maliger Kristallisation aus Äthanol-Essigester (3:1) Schmp. 108–110°; $[\alpha]_D$: -1° (Chlf.).

⁹) Vergl. H. Rupe u. P. Schlochoff, Ber. dtsch. chem. Ges. 88, 1722 [1905].

Verseifungsgeschwindigkeit der diastereomeren Dihydrocarveol-hydrat-benzoate

Je 0.2 g Benzoat wurden mit 10 ccm n_{13} alkohol. Kalilauge 1 Stde. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tafel:

Benzoat von	Verbrauch n_{12} KOH für 0.2 g	Ester- zahl	% verseift
(+)-Dihydrocarveolhydrat	0.18 ccm	24.5	12.0
(-)-Neodihydrocarveolhydrat	0.07 ccm	10.5	5.1
(-)-Isodihydrocarveolhydrat	0.15 ccm	21.0	10.3
(-)-Neo-isodihydrocarveolhydrat	0.2 ccm	28.0	13.8

(-)-trans-Dihydrocarvonhydrat (Oxycarvomenthon)

a) Aus (+)-Dihydrocarveolhydrat: 20 g reines (+)-Dihydrocarveolhydrat wurden in 40 g Eisessig gelöst, unter Kühlung mit 15 g Chromsäure (in wenig Wasser gelöst) zwei Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen, mit Natriumcarbonat neutralisiert und ausgeäthert. Da der Ketongehalt nur 85% betrug, wurde nachoxydiert und 10 Min. auf dem Dampfbad erwärmt. Erhalten wurden 12 g i. Vak. destilliertes Oxyketon mit folg. Daten: d_{15} 1.0016, α_D : -15.2° (homogen), n_D^{20} 1.4767, Ketongehalt 99.8% (Hydroxylaminmethode).

Semicarbazone: In üblicher Weise dargestellt, große Prismen aus Methanol vom Schmp. 150–151°; $[\alpha]_D$: -45.10¹⁰.



Oxim: 10 g Oxyketon wurden mit 100 g Äthanol, 4 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 5 g Natriumhydrogencarbonat 3 Tage stehengelassen, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die Vakuumdestillation ergab 1.5 g Vorlauf und 8 g Hauptfraktion, die bald erstarrte. Aus verd. Methanol große, durchsichtige Prismen vom Schmp. 121–122°; $[\alpha]_D$: 43.4¹¹.



b) Aus (-)-Neodihydrocarveolhydrat: 5 g reines (-)-Neodihydrocarveolhydrat, in gleicher Weise oxydiert, gaben 2.5 g Oxyketon: d_{15} 1.0023, α_D : -17.5° (homogen), n_D^{20} 1.4763.

Semicarbazone: Aus Methanol Schmp. 150–151°.

Oxim: Schmp. 121–122°.

(-)-cis-Dihydrocarvonhydrat

a) Aus (-)-Isodihydrocarveolhydrat: 5 g (-)-Isodihydrocarveolhydrat, Schmp. 120°, α_D : -24°, ergaben, mit Chromsäure in Eisessig oxydiert, 3 g Oxyketon mit folgenden Daten: d_{15} 1.0192, α_D : -60.6° (homogen), n_D^{20} 1.4768, Ketongehalt 98%.

Semicarbazone: Aus Methanol Schmp. 150–151°; $[\alpha]_D$: -43.2°.

Oxim: Flüssig.

b) Aus (-)-Neo-isodihydrocarveolhydrat: 5 g (-)-Neo-isodihydrocarveolhydrat, in gleicher Weise mit Chromsäure in Eisessig oxydiert, ergaben 3 g Oxyketon: d_{15} 1.0195, α_D : -59.3° (homogen), n_D^{20} 1.4777, Ketongehalt 97.5%.

¹⁰) Der Semicarbazone-Schmp. von 150–151° stimmt mit den Angaben von E. Knoevenagel u. O. Samel (Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 677 [1906]) überein, jedoch nicht mit denen von A. Baeyer u. F. Henrich (Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 1589 [1895]), die ihn bei 139° ermittelten. Wir fanden, daß das rohe, bereite schön kristallisierende Semicarbazone bei 137–139° schmilzt, der Schmp. sich jedoch beim Umkristallisieren auf 150–151° erhöht. ¹¹) Das Oxim ist von Baeyer u. Henrich¹⁰) nur als ölig beschrieben.

c) Aus (+)-Carvonhydrat durch Hydrierung: 30 g reines (+)-Carvonhydrat, Schmp. 41–42°, $[\alpha]_D: +42^\circ$, wurden in 100 ccm Methanol im Hochdruckautoklaven bei 120° mit einem neutralen Nickelkatalysator bis zur Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff hydriert. Das rohe, flüssige Hydrierungsprodukt, das einen Ketongehalt von 80% zeigte, wurde mit 3 g Chromsäure in Eisessig oxydiert und das Oxydationsprodukt zur Entfernung von ungesättigten Anteilen mit 1-proz. kalter Permanganatlösung behandelt. Erhalten wurden 20 g i. Vak. destilliertes, wasserhelles Öl mit folgenden Daten: d_{15}^1 1.0131, $\alpha_D: -49.5^\circ$ (homogen), n_D^{20} 1.4798, Ketongehalt 98%.

Die vollständige Hydrierung bis zum gesättigten Glykol führte zu einem viscosen, farblosen Öl, das bald erstarrte: $\alpha_D: -21.2^\circ$. Durch systematische Kristallisation aus Benzol konnten ca. 20% (−)-Neodihydrocarveolhydrat vom Schmp. 158°, $[\alpha]_D: -41^\circ$, isoliert werden.

Reinigung des *cis*-Dihydrocarvonhydrats über die Hydrogensulfitverbindung

15 g *cis*-Dihydrocarvonhydrat, $\alpha_D: -49^\circ$, wurden mit 45 g gesättigter Natriumhydrogensulfatlösung unter öfterem Umschütteln einen Tag stehengelassen. Die krist. Hydrogensulfitverbindung wurde abgesaugt, mit Alkohol-Äther gewaschen und mit Natriumcarbonatlösung in der Wärme zerlegt. Durch Ausäthern wurden 7 g farbloses Oxyketon mit schwachem Eigengeruch erhalten, das nach der Vakuumdestillation folgende Daten zeigte: d_{15}^1 1.0019, $\alpha_D: -27.2^\circ$ (homogen), n_D^{20} 1.4780, Ketongehalt 99%.

71. Harry Schmidt: Zur Dehydratation der raumisomeren Dihydrosobreroles (Dihydrocarveolhydrate)

[Aus dem Laboratorium des VEB Schimmel, Miltitz bei Leipzig]
(Eingegangen am 18. Dezember 1954)

Die Mono-Dehydratation der vier optisch aktiven, raumisomeren Dihydrosobreroles = Dihydrocarveolhydrate (*p*-Menthandiol-(2.8)) mit Schwefelsäure verläuft stereospezifisch unter Bildung von *cis*- und *trans*-2.8-Dihydro-pinol beider sterischen Reihen. Die Zugehörigkeit zur *d*- oder *l*-Reihe ergibt sich aus der Hydrierung des optisch aktiven Pinols zum *cis*-Dihydropinol. Die hydrolytische Öffnung des Oxydrings führt beim *trans*-2.8-Dihydro-pinol unter Waldenscher Umkehrung am C⁴ zu Neodihydrocarveolhydrat. Zwischenprodukte bei der Oxydbildung sind die geometrisch und optisch isomeren, semicyclischen Alkohole *p*-Menthens-(4⁽⁸⁾)-ol-(2), deren *trans*-Form bei 63–64° schmilzt.

In Fortsetzung der Arbeiten über die Konfiguration der Dihydrocarveole¹⁾ wurde das Verhalten der diastereomeren Dihydrosobreroles = Dihydrocarveolhydrate²⁾, über deren Darstellung in der voranstehenden Arbeit berichtet wurde, bei der Dehydratation untersucht. Es soll zunächst vorwiegend über die Versuchsergebnisse bei der Wasserabspaltung mit Schwefelsäure berichtet werden. Mit Oxalsäure verläuft die Reaktion ähnlich.

Nach O. Wallach³⁾ führt die Behandlung des symmetrischen, diteriären, cyclischen Glykols 1.4-Terpin mit Oxalsäure zur Bildung von 1.4-Cineol (III),

¹⁾ H. Schmidt, Chem. Ber. 83, 193 [1950] und 86, 1437 [1953].

²⁾ Im folgenden nur mit Dihydrocarveolhydrat bezeichnet.

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 356, 204 [1907]; 392, 62 [1912].