

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 C<sup>4</sup> zu Neodihydrocarveolhydrat. Zwischenprodukte bei der Oxydbildung sind die geometrisch und optisch isomeren, semicyclischen Alkohole *p*-Menthens-(4<sup>(8)</sup>)-ol-(2), deren *trans*-Form bei 63–64° schmilzt.

In Fortsetzung der Arbeiten über die Konfiguration der Dihydrocarveole<sup>1)</sup> wurde das Verhalten der diastereomeren Dihydrosobreroles = Dihydrocarveolhydrate<sup>2)</sup>, 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.

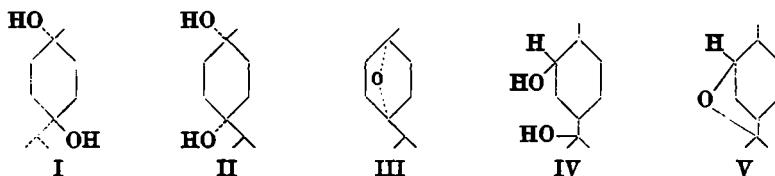
Nach O. Wallach<sup>3)</sup> führt die Behandlung des symmetrischen, diteriären, cyclischen Glykols 1.4-Terpin mit Oxalsäure zur Bildung von 1.4-Cineol (III),

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

<sup>2)</sup> Im folgenden nur mit Dihydrocarveolhydrat bezeichnet.

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

neben Kohlenwasserstoff und ungesättigtem Alkohol. Das Oxyd entsteht aus *trans*-1.4-Terpin (I) und reichlicher aus *cis*-1.4-Terpin (II). Der Brückenschlag zum Oxydring kann hierbei nur aus *cis*-Lage der Oxygruppen erfolgt sein, da sterische Spannungen einen intramolekularen *trans*-Ringschluß ausschließen. Der Cineolbildung aus *trans*-Terpin muß demnach Waldensche Umkehrung am C<sup>1</sup> oder C<sup>4</sup> vorausgehen<sup>4)</sup>.



Bei den diastereomeren sek.-tertiären Glykolen der Dihydrocarveolhydrat-Reihe (IV und Tafel 1) liegen ähnliche Verhältnisse vor, wobei die optische Aktivität der Glykole (3 Asymmetriezentren) den Einblick in den sterischen Verlauf bei der Wasserabspaltung erleichtert. Theoretisch entspricht den vier raumisomeren Dihydrocarveolhydraten einer sterischen Reihe die gleiche Zahl optisch aktiver 2.8-Dihydro-pinole (V). Diese Zahl verringert sich jedoch aus sterischen Gründen auf zwei Dihydropinole, die *cis-trans*-Isomere in bezug auf C<sup>1</sup> und den Oxydring sind.

Wie die folgenden Versuche zeigen, bilden sich bei der Wasserdampfdestillation der diastereomeren Dihydrocarveolhydrate mit 5-proz. Schwefelsäure neben ungesättigten Verbindungen die Antipodenpaare von zwei *cis-trans*-isomeren 2.8-Dihydro-pinolen. Bei der Anhydridbildung ändert sich die Konfiguration am C<sup>1</sup> und C<sup>2</sup> nicht, da die hydrolytische Öffnung des Oxydrings wieder zu Glykolen mit gleicher Anordnung der Methyl- und sek. Oxygruppe wie in den Ausgangsglykolen führt (Tafel 1). Hiernach käme den aus Dihydro- und Isodihydrocarveolhydrat (Methyl- und sek. Oxygruppe in *trans*) hervorgegangenen Oxyden die *trans*-Konfiguration und denen aus Neo- und Neoisodihydrocarveolhydrat (Methyl- und sek. Oxygruppe in *cis*) die *cis*-Konfiguration zu. Die Dihydropinole sind leichtbewegliche, wasserklare Öle der Bruttoformel C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O mit cineol-campherartigem Geruch<sup>5)</sup> und nahezu gleichem Siedeverhalten<sup>6)</sup>. Sie weisen die gleiche Drehungsrichtung aber einen nicht unerheblichen Drehungsunterschied auf. Die Werte für Dichte und Brechung entsprechen nicht der Gesetzmäßigkeit der Auwers-Skitaschen Regel, sondern sind für die *trans*-Verbindung höher. Dahingestellt muß jedoch bleiben, ob die Oxyde ganz einheitlich sind. Es besteht die Möglichkeit, daß sie Beimengungen strukturisomerer Oxyde enthalten, die schwer abzutrennen und analytisch schlecht erkennbar sind<sup>7)</sup>.

<sup>4)</sup> Analog verhalten sich die *cis-trans*-isomeren 1.8-Terpine und die Sobrerole.

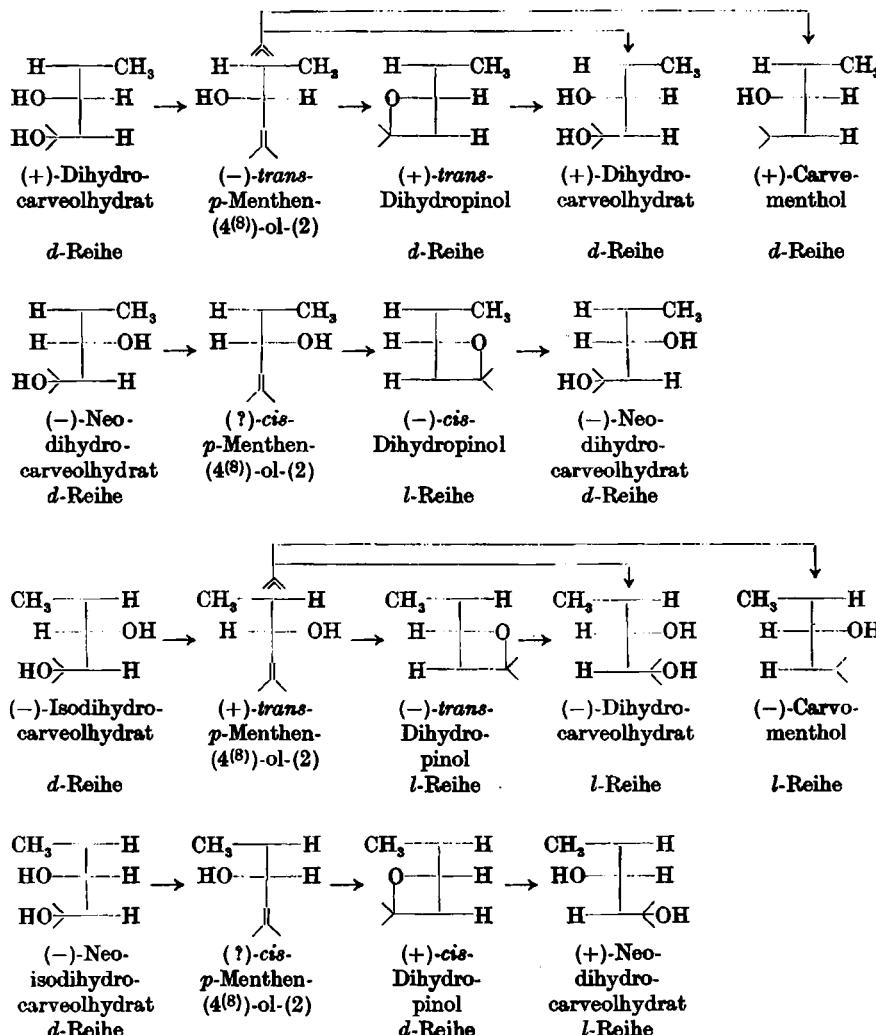
<sup>5)</sup> Die *cis*-Verbindung riecht etwas schwächer.

<sup>6)</sup> Der Siedepunkt liegt höher als beim Pinol. Das gleiche Verhalten zeigen viele ungesättigte, bicyclische Terpene wie: Pinen, Camphen, Caren, Thujen, die nach der Hydrierung höher sieden.

<sup>7)</sup> Bei der Terpineolfabrikation findet sich unter den Spaltungsprodukten des Terpinhydrats mit Säuren neben 1.8-Cineol regelmäßig 1.4-Cineol.

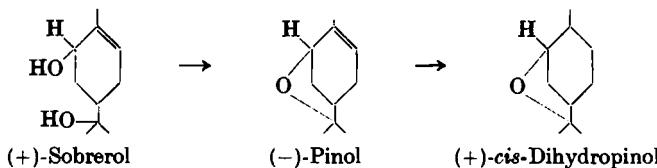
Da durch die Oxydbrücke die asymmetrischen Kohlenstoffatome C<sup>3</sup> und C<sup>4</sup> *cis*-ständig festgelegt sind, führt die Wasserabspaltung nur beim Dihydro- und Neo-isodihydrocarveolhydrat (Oxy- und Oxyisopropylgruppe in *cis*) zu

Tafel 1. Dehydrierung der stereoisomeren Dihydrocarveolhydrate der *d*-Limonen-Reihe



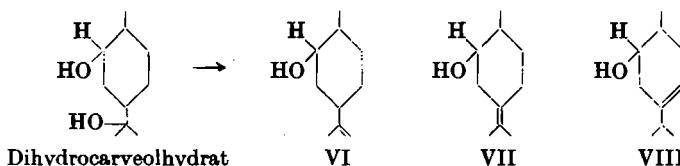
Oxyden der gleichen sterischen Reihe. Bei *trans*-Stellung beider Gruppen, also im Neo- und Isodihydrocarveolhydrat, tritt Waldensche Umkehrung am C<sup>4</sup> ein, indem die richtungsweisende Oxyisopropylgruppe ihre räumliche Lage ändert (Tafel 1). Die Zuordnung der Dihydropinole zur *d*- oder *l*-Reihe er-

gibt sich aus der Hydrierung des optisch aktiven Pinols<sup>1)</sup>. Hierbei entsteht aus (-)-Pinol (+)-*cis*-Dihydropinol, das die gleiche Drehungsrichtung wie das ihm zugrunde liegende Soverrol hat.



Ebenso wie die Bildung des Oxydrings verläuft auch die Öffnung stereospezifisch. Mit Bromwasserstoff findet Addition unter Bildung eines mit Natronlauge in Dihydropinolhydrat übergehenden Hydrobromids statt. Be merkenswerterweise tritt hierbei die Oxyisopropylgruppe immer in *trans*-Lage zur Methylgruppe, so daß aus *cis*-Dihydropinol unter Waldenscher Umkehrung am C<sup>4</sup> Neodihydrocarveolhydrat entsteht (Tafel 1).

Einblick in den Chemismus der Abspaltreaktionen geben die Alkohole, die sich neben Terpenen und Oxyden zu etwa 70 % aus den diastereomeren Dihydrocarveolhydraten bilden. Unter dem Einfluß der Säure treten Isomerisationsen ein, und die Doppelbindung verlagert sich semicyclisch und in den Ring. Die fraktionierte Destillation läßt erkennen, daß ein Gemisch wahrscheinlich folgender drei Alkohole vorliegt (VI, VII, VIII).



Die Trennung des Gemisches wird dadurch erleichtert, daß es bei Zimmertemperatur Kristalle absetzt, wodurch sich ein Bestandteil leicht in reiner Form abscheiden läßt. Der feste Alkohol liegt jedoch nur in dem Gemisch von der Dehydratation des Dihydro- und Isodihydrocarveolhydrats vor. Er kristallisiert aus Petroläther in langen, terpineolartig riechenden Nadeln der Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O$ , schmilzt bei 63–64° und ist optisch aktiv. Es dürfte ihm die Konstitution des *p*-Methen-(4<sup>(8)</sup>)-ols-(2) (VII) zukommen, da die semicyclische Doppelbindung äußerst schwer hydrierbar ist – zwei quartäre C-Atome – und bei der Hydratisierung mit Schwefelsäure oder über das Hydrobromid ein 2.8-Glykol (Dihydrocarveolhydrat) entsteht. Ein noch unbekannter vierter stereoisomerer Alkohol der Dihydrocarveolreihe (VI) kann nicht vorliegen, da dieser bei der Chromsäure-Oxydation Dihydrocarvon liefern müßte, was nicht der Fall ist<sup>8)</sup>. Auch das in seinen Eigenschaften noch wenig bekannte Carvenol (VIII) kann außer Betracht gelassen werden, da es bei der Hydratisierung nur in ein 2.4-Glykol übergehen kann.

<sup>8)</sup> Der Oxydationsverlauf ist noch nicht näher untersucht.

Die Konfiguration des neuen Terpenalkohols steht im Zusammenhang mit den Raumformen der Dihydrocarveolhydrate, aus denen der Alkohol hervorgegangen ist. So entspricht die Lage von Methyl- und sek. Oxygruppe der *trans*-Anordnung dieser Gruppen im Dihydro- und Isodihydrocarveolhydrat. Da bei der Dehydrierung nur das Asymmetriezentrum am C<sup>4</sup> aufgehoben wird, Methyl- und Oxygruppe im Dihydro- und Isodihydrocarveolhydrat aber spiegelbildlich angeordnet sind, entstehen die optischen Antipoden des *trans-p*-Menthen-(4<sup>(8)</sup>)-ols-(2). Sie drehen in entgegengesetzter Richtung wie die Ausgangssubstanzen. Das durch Mischen der (+)- und (-)-Form erhältliche Racemat schmilzt bei 49–50°.

Die entsprechenden *cis*-Verbindungen des *p*-Menthen-(4<sup>(8)</sup>)-ols-(2) sind als Spiegelbilder aus Neo- und Neo-isodihydrocarveolhydrat zu erwarten. Sie lassen sich aber, da flüssig, schwieriger isolieren und sollen in einer späteren Arbeit besprochen werden.

Hydratisierung und Hydrierung des *trans-p*-Menthen-(4<sup>(8)</sup>)-ols-(2) verlaufen unter Bildung eines neuen Asymmetriezentrums am C<sup>4</sup> stereospezifisch. Bei der Anlagerung von Wasser orientiert sich die Oxyisopropylgruppe ausschließlich nach *trans* zur Methylgruppe bzw. *cis* zur sekundären Oxygruppe und in die gleiche Richtung überwiegend die Isopropylgruppe bei der Hydrierung. Es entstehen aus (-)-*trans-p*-Menthen-(4<sup>(8)</sup>)-ol-(2) bei der Hydratisierung (+)-Dihydrocarveolhydrat und bei der Hydrierung (+)-Carvomenthol und aus (+)-*trans-p*-Menthen-(4<sup>(8)</sup>)-ol-(2) die entsprechenden optischen Antipoden<sup>9</sup> (Tafel 1).

Nach dem vorstehenden Ergebnis geht der Reaktionsweg zum Dihydropinol bei der Dehydrierung der stereoisomeren Dihydrocarveolhydrate mit Schwefelsäure über die Zwischenstufe der *cis-trans*-isomeren, semicyclischen Alkohole *p*-Menthen-(4<sup>(8)</sup>)-ol-(2). Es entsteht vorwiegend das 2,8-Oxyd, schließt aber die Bildung strukturisomerer Oxyde nicht aus.

### Beschreibung der Versuche

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

#### Dehydrierung der diastereomeren Dihydrocarveolhydrate mit Schwefelsäure

Die Wasserabspaltung wurde in Portionen zu 10 g durch Dampfdestillation von je 30 g der vier stereoisomeren Dihydrocarveolhydrate mit der 10fachen Menge 5-proz. Schwefelsäure durchgeführt<sup>10</sup>). Die mit Äther aufgenommenen Destillate waren wasserklare Öle mit cineolartigem Geruch und enthielten 70–75% Alkohole C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O (Acetyl-

<sup>9</sup>) Die *trans*-Orientierung der Isopropylgruppe zur Methylgruppe bei der Hydrierung des *p*-Menthen-(4<sup>(8)</sup>)-ols-(2) steht nicht im Einklang mit den Hydrierungsergebnissen bei den diastereomeren Piperitolen, wo vorwiegend die *trans*-Lage von Methyl- und Oxygruppe eingenommen wird. Vergl. K. Macbeth u. I. S. Shannon, J. chem. Soc. [London] 1952, 4420.

<sup>10</sup>) Die Konstanten der Reaktionsprodukte änderten sich wenig, wenn an Stelle der Schwefelsäure 20-proz. Oxalsäure genommen wurde.

lierungsmethode). Sie wurden durch Umsetzung mit Borsäure in alkoholische und oxydische Anteile getrennt, wobei sich das folgende Bild ergab (Tafel 2):

Tafel 2. Dehydratisierungsprodukte der stereoisomeren  
Dihydrocarveolhydrate

Aus 30 g	Wasserdampfdest.			Boratalkohole			Oxydische Anteile		
	g	$\alpha_D$ (1 dm)	% Alkohol	g	$d_{15}$	$\alpha_D$ (1 dm)	g	$d_{15}$	$\alpha_D$ (1 dm)
(+)-Dihydrocarveol. hydrat, Schmp. 112°	26	+20.2°	73	18	0.935	+12.5°	6	0.929	+39.7°
(-)-Neodihydrocarveol. hydrat, Schmp. 158°	25	-44.6°	70	17	0.939	-13.5°	6	0.926	-97.5°
(-)-Isodihydrocarveol. hydrat <sup>11)</sup>	27	-26.4°	75	17	0.939	-12.3°	7	0.925	-42.3°
(-)-Neo-isodihydrocar. veolhydrat, Schmp. 93°	26	+47.4°	73	16	0.945	+3.2°	7	0.931	+90.9°

#### Reinigung der Dihydropinole

Die indifferenten Anteile von der Umsetzung mit Borsäure wurden mit kalter 2-proz. Kaliumpermanganatlösung zur Entfernung ungesättigter Anteile bis zum Bestehenbleiben der roten Farbe ausgeröhrt, dann mit Dampf und anschließend i. Vak. über metall. Natrium destilliert. Die Analysen entsprachen der Bruttoformel  $C_{10}H_{18}O$ , was die Anwesenheit von Cymol, aber nicht die isomerer Oxyde ausschließt<sup>12)</sup>. Die Ausbeute betrug ca. 10%, bez. auf angewandtes Dihydrocarveolhydrat. Die Konstanten der Dihydropinole sind in Tafel 3 zusammengestellt.

$C_{10}H_{18}O$  (154.2) Ber. C 77.85 H 11.70 Gef. (I) C 77.32 H 11.69  
 (II) C 77.25 H 11.58  
 (III) C 77.50 H 11.29  
 (IV) C 77.23 H 11.34

Tafel 3. Konstanten der *cis-trans*-isomeren Dihydropinole

	Dihydropinol aus	Sdp. <sub>758</sub>	$d_{15}$	$\alpha_D$ (1 dm)	$n_D^{20}$
I	(+)-Dihydrocarveolhydrat .....	188-190°	0.943	+74.5°	1.4641
II	(-)-Neodihydrocarveolhydrat .....	187-189°	0.935	-103°	1.4597
III	(-)-Isodihydrocarveolhydrat .....	187-190°	0.943	-67.9°	1.4638
IV	(-)-Neo-isodihydrocarveolhydrat ....	187-188°	0.940	+107°	1.4601

I und III sind die Antipodenpaare des *trans*- und II und IV die des *cis*-Dihydropinols.

#### Hydratisierung der Dihydropinole

Dihydropinol addiert unter Lösung der Sauerstoffbrücke ein Mol. Bromwasserstoff und geht mit Natronlauge in Dihydrocarveolhydrat über.

Je 10 g der stereoisomeren Dihydropinole wurden unter Kühlung zu 27 g Eisessig-Bromwasserstoff (19% HBr) gegeben und 25 Stdn. stehengelassen. Das Reaktions-

<sup>11)</sup> Zur Dehydratation wurde rohes Isodihydrocarveolhydrat verwandt.

<sup>12)</sup> Wahrscheinlich ein Gemisch isomerer Dihydropinole ( $d_{20}$  0.919,  $\alpha_D$ : +32° (homogen)) erhielten H. Rupe u. P. Schlochoff (Ber. dtsch. chem. Ges. 88, 1725 [1905]) beim Eintragen von rohem (+)-Dihydrocarveolhydrat (Natrium-Reduktionsprodukt von (+)-Oxydihydrocarvon) in siedende 25-proz. Schwefelsäure.

produkt wurde in 500 g 4-proz. Natronlauge gegossen, 10 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt und anschließend mit Dampf destilliert, wobei etwa 5 g flüchtige Anteile abgeblasen wurden. Der alkalische, wässr. Kolbenrückstand wurde eingeengt und mehrfach ausgeäthert. Der Ätherrückstand kristallisierte rasch und war schwach bromhaltig, lieferte jedoch nach 3–4 maliger Kristallisation aus Benzol sterisch- und schmelzpunktreines Glykol. Die Ausbeute betrug 20–30%, bez. auf angewandtes Dihdropinol. Folgende Hydrate wurden aus *cis*- und *trans*-Dihdropinol erhalten (Tafel 4):

Tafel 4. Hydrate aus *cis*- und *trans*-Dihdropinol

Aus		Schmp.	Spez. Drehung [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>20</sup>
(+)- <i>trans</i> -Dihdropinol	(+)-Dihydrocarveolhydrat	111–112°	+19.8°
(-)- <i>trans</i> -Dihdropinol <sup>13)</sup>	(-)-Dihydrocarveolhydrat	111–112°	-20.1°
	(+,-)-Dihydrocarveolhydrat <sup>14)</sup>	107–108°	+, -0°
I	I	158–159°	+39.5°
I	I	158–159°	-40.5°
	hyd <sup>14)</sup>	139–140°	+, -0°

#### Untersuchung der Alkohole von der Dehydratisierung der stereoisomeren Dihydrocarveolhydrate

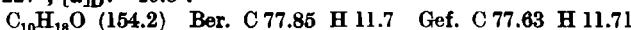
a) Alkohole aus (+)-Dihydrocarveolhydrat: Das durch Umsetzung mit Boräsäure gewonnene Alkoholgemisch (Tafel 2) setzte bei Zimmertemperatur Kristalle ab, die in der Kälte abgeschleudert wurden (15%). Die flüssigen Abläufe aus mehreren Ansätzen wurden über eine Widmer-Spirale i. Vak. fraktioniert destilliert (Tafel 5).

Tafel 5. Fraktionen der Alkohole von dehydratisiertem (+)-Dihydrocarveolhydrat

Nr.	Einwaage 47 g	Sdp. <sub>12</sub>	d <sub>15</sub>	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> (1 dm)	Erstp.
1.	9 g	98–100°	0.935	+31.4°	f.
2.	15 g	98–105°	0.935	+23.2°	+5°
3.	21 g	98–108°	—	+ 5°	+16°

Die Fraktionen 2 und 3 wurden abgekühlt, geschleudert und mit den Kristallen aus dem rohen Boratalkohol vereinigt (20 g).

(-)-*trans*-*p*-Menthene-(4<sup>(8)</sup>)-ol-(2): Kristalle aus Boratalkoholen wurden auf einem Tonteller getrocknet und aus leichtsiedendem Petroläther umkristallisiert. Lange, weiße Nadeln mit terpineolartigem Geruch und großem Sublimationsvermögen. Schmp. 63 bis 64°; Sdp.<sub>120</sub> 227°; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>: -19.5°.



Dinitrobenzoat: In üblicher Weise in Pyridinlösung dargestellt; gelbliche Nadeln, die nach 3 maligem Umkristallisieren aus Äthanol-Essigester (3:1) bei 134–135° schmolzen; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>: +10° (Benzol).

<sup>13)</sup> Bei der Hydratisierung über das Hydrobromid entstand neben (-)-Dihydrocarveolhydrat das bei 158° schmelzende (-)-Neodihydrocarveolhydrat. Das vorliegende (-)-*trans*-Dihdropinol muß also *cis*-Dihropinol enthalten haben, was erklärlich ist, da bei der Dehydratisierung rohes Isodihydrocarveolhydrat verwandt wurde; s. Fußnote 9.

<sup>14)</sup> Es wurden gleiche Teile der antimeren Glykole gemischt und aus Benzol umkristallisiert.

b) Alkohole aus (-)-Neodihydrocarveolhydrat: Das Alkoholgemisch blieb beim Abkühlen flüssig und schied auch nach der Fraktionierung keine Kristalle ab (Tafel 6).

Tafel 6. Fraktionen der Alkohole von dehydratisiertem  
(-)-Neodihydrocarveolhydrat

Nr.	Einwaage 15 g	Sdp. <sub>13</sub>	$d_{15}$	$\alpha_D$ (1 dm)	Erstp.
1.	3.5 g	100–104°	0.939	-16°	fl.
2.	10.0 g	100–104°	0.939	-12.5°	fl.
3.	1.0 g	100–105°	0.940	-11.5°	fl.

c) Alkohole aus (-)-Isodihydrocarveolhydrat: Das Alkoholgemisch wurde, wie unter a) beschrieben, aufgearbeitet. Es ergab sich ein ähnliches Destillationsbild, aber mit Werten entgegengesetzter Drehungsrichtung (Tafel 7).

Tafel 7. Fraktionen der Alkohole von dehydratisiertem  
(-)-Isodihydrocarveolhydrat

Nr.	Einwaage 52 g	Sdp. <sub>12</sub>	$d_{15}$	$\alpha_D$ (1 dm)	Erstp.
1.	13 g	100–105°	0.933	-32°	fl.
2.	10 g	100–105°	0.935	-30.7°	fl.
3.	13 g	100–105°	0.925	-23.5°	+5°
4.	14 g	100–108°	—	-8°	+12°

Die Fraktionen 3 und 4 gaben nach dem Schleudern 15 g festen Alkohol.

(+)-*trans-p*-Menthens-(4<sup>(8)</sup>)-ol-(2): Die Kristalle wurden auf einem Tonteller getrocknet und aus Petroläther umkristallisiert. Lange Nadeln mit terpineolartigem Geruch; Schmp. 63–64°;  $[\alpha]_D$ : +19.7°.

Dinitrobenzoat: Nadeln aus Alkohol-Essigester (3:1); Schmp. 134–135°;  $[\alpha]_D$ : -10° (Benzol).

Phthalat: In Toluollösung mit Phthalsäureanhydrid unter Pyridinschutz dargestellt. Zähflüssig;  $[\alpha]_D$ : -10.5°.

(+,-)-*trans-p*-Menthens-(4<sup>(8)</sup>)-ol-(2): Gleiche Teile der antimeren Menthenoate wurden gemischt und aus Petroläther umkristallisiert. Weiche, glänzende Nadeln vom Schmp. 49–50°.

d) Alkohole aus (-)-Neo-isodihydrocarveolhydrat: Das durch Umsetzung mit Borsäure erhaltene Alkoholgemisch (Tafel 2) wurde noch nicht näher untersucht.

#### Hydratisierung von *trans-p*-Menthens-(4<sup>(8)</sup>)-ol-(2)

a) 5 g (-)-*trans-p*-Menthens-(4<sup>(8)</sup>)-ol-(2), Schmp. 63–64°, wurden mit 500 g 5-proz. Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Äther 200 Stdn. auf der Maschine geschüttelt, wobei vollständige Lösung eintrat. Nach vorsichtiger Neutralisation in der Kälte wurden mit Dampf die flüchtigen Anteile abgeblasen (2.5 g), die aus unveränderter Ausgangssubstanz und wenig Dihydropinol bestanden. Den eingeeengten Kolbenrückstandswässern wurden durch Äther 2 g Glykol entzogen, die nach 2maliger Kristallisation aus Benzol die Konstanten des (+)-Dihydrocarveolhydrats zeigten: Schmp. 111–112°;  $[\alpha]_D$ : +19.8°.

b) 5 g (+)-*trans-p*-Menthens-(4<sup>(8)</sup>)-ol-(2), in gleicher Weise hydratisiert, gaben 2 g (-)-Dihydrocarveolhydrat vom Schmp. 111–112°;  $[\alpha]_D$ : -20.1°.

Hydrolyse des (*-*)*-trans-p-Menthen-(4<sup>(8)</sup>)-ol-(2)-hydrobromids*: 2 g (*-*)*-trans-p-Menthen-(4<sup>(8)</sup>)-ol-(2)* wurden unter Kühlung in 6.6 g Eisessig-Bromwasserstoff (19% HBr) eingetragen und 24 Stdn. stehengelassen. Dann wurde mit 100 g 4-proz. Natronlauge 10 Stdn. gerührt und die alkalische Lösung mit Dampf destilliert (0.5 g flüchtiges Öl). Die Kolbenrückstandswässer wurden eingeengt und mit Äther extrahiert. In den Äther gingen 1.2 g Glykol, die nach 3 maliger Kristallisation aus Benzol die Daten des (+)*-Dihydrocarveolhydrates* zeigten: Schmp. 111–112°; [α]<sub>D</sub>: +20°.

#### Hydrierung von *trans-p-Menthen-(4<sup>(8)</sup>)-ol-(2)* zum Carvomenthol

a) 5 g (+)*-trans-p-Menthen-(4<sup>(8)</sup>)-ol-(2)*, in 50 ccm Methanol gelöst und mit 5 g Raney-Nickel 8 Stdn. bei 170° und 140 atü Wasserstoff hydriert, ergaben 4.8 g wasserhelles, gegen Permanganat gesättigtes Öl mit minzeartigem Geruch und folgenden Daten:  $d_{15}$  0.912, [α]<sub>D</sub>: -22.3° (homogen),  $n_D^{20}$  1.4660.

Oxydation zum Carvomenthon<sup>15)</sup>: 2 g hydriertes *trans-p-Menthen-(4<sup>(8)</sup>)-ol-(2)* ergaben, nach Beckmann oxydiert, 2 g Keton, das i. Vak. über wenig Borssäure destilliert, folgende Konstanten zeigte:  $d_{15}$  0.905, [α]<sub>D</sub>: -4.3° (homogen),  $n_D^{20}$  1.4567.

Semicarbazone: Aus Methanol kleine Nadeln vom Schmp. 164–165°; [α]<sub>D</sub>: -8° (Äthanol).

Oxim: Aus verd. Methanol Prismen vom Schmp. 98–99°; [α]<sub>D</sub>: +40°; identisch mit (+)*-Carvomenthon-oxim* (Misch-Schmp.).

b) 5 g (*-*)*-trans-p-Menthen-(4<sup>(8)</sup>)-ol-(2)*, in gleicher Weise wie zuvor hydriert, ergaben ein Öl mit folgenden Konstanten:  $d_{15}$  0.907, [α]<sub>D</sub>: +18° (homogen),  $n_D^{20}$  1.4635.

Oxydation zum Carvomenthon: Das Hydrierungsprodukt, nach Beckmann oxydiert, ergab Carvomenthon mit folgenden Daten:  $d_{15}$  0.909, [α]<sub>D</sub>: +6° (homogen).

Oxim: Aus verd. Methanol Prismen vom Schmp. 99–100°; [α]<sub>D</sub>: -39°; identisch mit (*-*)*-Carvomenthon-oxim* (Misch-Schmp.).

#### Hydrierung des 2,8-Pinols zum 2,8-Dihydropinol

(+,-)-Pinol: 10 g inakt. Pinol,  $d_{15}$  0.954,  $n_D^{20}$  1.4720, wurden mit Raney-Katalysator bei 105–115° unter Druck hydriert. Das gegen Permanganat gesättigte Reaktionsprodukt zeigte nach der Vakuumdestillation folgende Daten:  $d_{15}$  0.933, Sdp.<sub>780</sub> 187 bis 190°.

Die Hydrolyse des hydrierten Pinols führte zum (+,-)-Neodihydrocarveolhydrat vom Schmp. 138–139°, so daß im Dihydropinol vorwiegend die *cis*-Verbindung vorliegen muß.

(-)-Pinol: 10 g (*-*)-Pinol<sup>11)</sup>,  $d_{15}$  0.954, [α]<sub>D</sub>: -30.5° (homogen),  $n_D^{20}$  1.4729, ergaben bei der Hydrierung mit Raney-Nickel *cis*-Dihydropinol mit folgenden Daten:  $d_{15}$  0.936, [α]<sub>D</sub>: +34° (homogen),  $n_D^{20}$  1.4606. Die relativ niedrige Plusdrehung des *cis*-Dihydropinols dürfte sich aus der Anwesenheit von viel Racemat im aktiven Pinol erklären.

<sup>15)</sup> Aus den Drehungswerten des hydrierten *trans-p-Menthen-(4<sup>(8)</sup>)-ols-(2)* und seines Oxydationsproduktes läßt sich das proz. Mengenverhältnis der Stereoisomeren errechnen. Hiernach führt die Hydrierung des (+)*-trans-p-Menthen-(4<sup>(8)</sup>)-ols-(2)* zu etwa 85% zum (*-*)*-Carvomenthol* ([α]<sub>D</sub>: -25°) und zu 15% zum (+)*-Isocarvomenthol* ([α]<sub>D</sub>: +16°), die jedoch nicht derselben sterischen Reihe angehören. Bei der Oxydation zum Carvomenthon entstehen im gleichen proz. Verhältnis (+)*-trans-Carvomenthon* ([α]<sub>D</sub>: +6°) und (-)*-cis-Carvomenthon* = Isocarvomenthon ([α]<sub>D</sub>: -50°), die sich leicht über die Oxime trennen lassen, da nur *trans*-Carvomenthon-oxim fest ist. Das Semicarbazone vom Schmp. 164 bis 165° ist nicht einheitlich. Der spezifische Drehungswert von -8° entspricht jedoch gleichfalls dem Mischungsverhältnis von 85% *trans*- und 15% *cis*-Carvomenthon-semicarbazone.