

10ccm 1-proz. Permanganatlösung nach der oben angegebenen Vorschrift ein Oxydationsprodukt. Es wurde in wenig Methanol gelöst; nach Erkalten kristallisierten 80mg unveränderter *Tetraacetyl-kondurit-E* vom Schmp. 150—151° aus.

0.19g des aus der Mutterlauge erhaltenen Rückstandes wurden durch 2 tägiges Stehenlassen bei Raumtemperatur in 0.3g Pyridin und 0.5g *Acetanhydrid* acetyliert. Umkristallisieren aus verd. Methanol gab 75mg (45% d. Th.) *Hexaacetyl-allo-inosit* vom Schmp. 138—139°.

*Perbenzoësäureoxydation von Kondurit-F:* 0.17g *Kondurit-F* vom Schmp. 101—103° in 10ccm Eisessig wurden mit 6.2ccm einer Lösung von 272mg Perbenzoësäure in Chloroform versetzt. Nach der oben angegebenen Behandlung erhielt man 0.17g amorphe Substanz, die sich nicht zur Kristallisation bringen ließ. Sie wurde ohne weitere Reinigung mit 0.5n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert und mit 1.5g Pyridin und 1.5g *Acetanhydrid* acetyliert. Der von der harzigen Substanz befreite zähe Sirup wurde aus Methanol umkristallisiert: Schmp. 173—178°, Ausb. 75mg (15% d. Th.). Der Misch-Schmp. mit *Hexaacetyl-muco-inosit* zeigte keine Depression.

*Permanganatoxydation von Tetraacetyl-kondurit-F:* Aus 0.2g *Tetraacetyl-kondurit-F* vom Schmp. 90—92° in 12ccm Äthanol und 0.2g MgSO<sub>4</sub> in 2ccm Wasser erhielt man mit 10ccm 1-proz. Permanganatlösung nach der oben angegebenen Vorschrift einen zähen Sirup, der mit 1g Pyridin und 1g *Acetanhydrid* behandelt wurde. Umkristallisieren aus verd. Methanol lieferte 0.19g (69% d. Th.) *Hexaacetyl-dl-inosit* vom Schmp. 109—110°.

MARIANNE GÜNZL-SCHUMACHER, HELMUT JUNGEN  
und GERHARD KÜNSTLE

## Über die Konstitution des 2-Methyl- und 2-Phenyl-*p*-menthatriens\*)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln am Rhein  
(Eingegangen am 1. Oktober 1958)

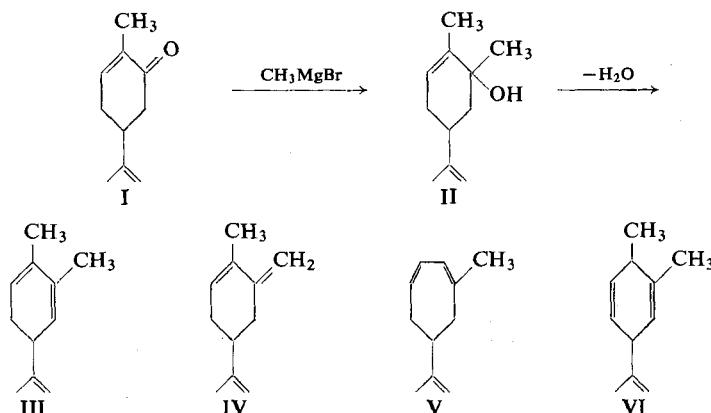
Durch Grignard-Synthese von *d*-Carvon mit Methyl- bzw. Phenylmagnesiumhalogeniden und nachfolgende Wasserabspaltung werden Kohlenwasserstoffe erhalten, deren Konstitution bisher nicht mit Sicherheit festgelegt werden konnte. Mit Hilfe der Dien-Synthese, insbesondere durch die Spaltung der jeweiligen Acetylen-dicarbonsäureester- und dehydrierten  $\alpha$ -Naphthochinon-Addukte konnten sie als 2-Methyl-*p*-menthatrien-(2.6.8(9)), 2-Methyl-*p*-menthatrien-(1.5.8(9)), 2-Methylen-*p*-menthadien-(6.8(9)) sowie als 2-Phenyl-*p*-menthatrien-(2.6.8(9)) und 2-Phenyl-*p*-menthatrien-(1.5.8(9)) erkannt werden.

### 1. 2-METHYL-*p*-MENTHATRIEN

Für ein 2-Methyl-*p*-menthatrien, wie es durch Dehydratation aus Methyl-carveol (II) — das bei der Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf Carvon (I) ent-

\*) Vorgetragen auf der GDCh-Hauptversammlung Berlin, vgl. auch Angew. Chem. 69, 722 [1957].

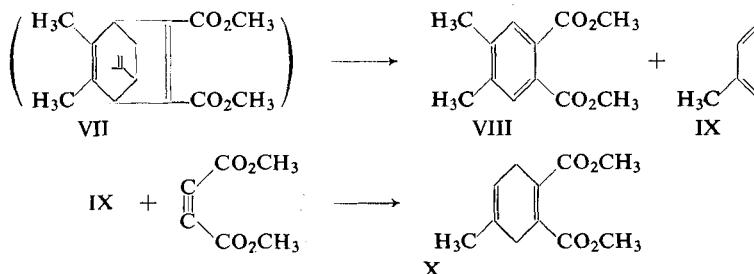
steht — erhalten wird, wurden seinerzeit<sup>1)</sup> 4 Formeln (III—VI) zur Diskussion gestellt.



Der leichte Übergang des Kohlenwasserstoffes in 2-Methyl-*p*-cymol, seine Reduzierbarkeit zu einer Dihydroverbindung mit naszierendem Wasserstoff sowie sein optisches Verhalten lieferten seinerzeit nur unzureichende Argumente für eine Entscheidung zu Gunsten der einen oder anderen Formel.

Bei sorgfältiger Destillation über eine 1-m-Drehbandkolonne ist es uns gelungen, mit Sicherheit drei verschiedene Kohlenwasserstoffe in dem Dehydratisationsprodukt nachzuweisen, und zwar 50—60% eines Gemisches, bestehend aus den Trienen III und XII mit je einem konjuguierten Doppelbindungs-System im Ring; der Rest stellt den Kohlenwasserstoff IV mit einer Methylenegruppe vor, wie mit Hilfe des IR- und UV-Spektrums sicher nachzuweisen war.

Das Gemisch muß zu etwa 80% das Trien III enthalten, denn bei der Umsetzung des Kohlenwasserstoff-Gemisches mit überschüssigem Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester zerfällt das entstehende Addukt VII in Analogie zu dem beim *p*-Menthatrien-(1.5.8(9))<sup>2)</sup> beschriebenen Vorgang<sup>3)</sup> in den 4,5-Dimethyl-phthalsäure-dimethyl-



<sup>1)</sup> H. RUPE, und K. LICHTENHAIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1119 [1906]; A. KLAGES und F. SOMMER, ebenda **39**, 2306 [1906]; H. RUPE und F. EMMERICH, ebenda **41**, 1393 [1908]; K. AUWERS und F. EISENLOHR, ebenda **43**, 827 [1910]; H. RUNGE und W. TOMI, ebenda **47**, 3064 [1914].

<sup>2)</sup> K. ALDER und M. SCHUMACHER, Chem. Ber. **89**, 2485 [1956].

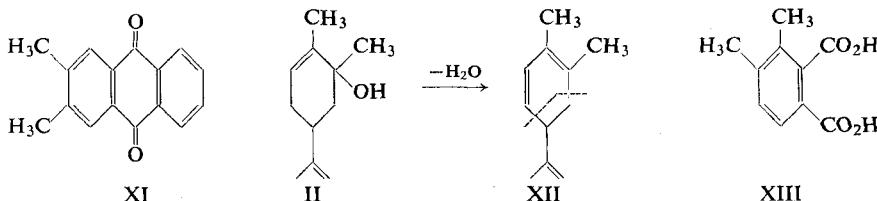
<sup>3)</sup> K. ALDER und H. F. RICKERT, Liebigs Ann. Chem. **524**, 180 [1936]; Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1354 [1937].

ester (VIII) und Isopren (IX), welches nach der Addition an Acetylendicarbonsäure-dimethylester den 4-Methyl-3.6-dihydro-phthalsäure-dimethylester (X) ergibt.

Zu dem gleichen Ergebnis führt die Anlagerung des Kohlenwasserstoffes an  $\alpha$ -Naphthochinon. Das dabei gebildete Addukt läßt sich — wenn auch nur sehr langsam — in bekannter Weise mit Luft in alkalischer Lösung dehydrieren und führt unter gleichzeitiger Abspaltung von Isopren zu 2.3-Dimethyl-anthrachinon (XI).

Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß bei der Dien-Synthese mit Acetylenester und  $\alpha$ -Naphthochinon ein Kohlenwasserstoff der Konstitution III als Dien-Komponente fungiert hat.

Neben den in der älteren Literatur aufgestellten Strukturformeln III—VI ist aber noch eine fünfte möglich, nämlich dann, wenn die Wasserabspaltung aus dem Carveol II nicht aus 1.2- sondern aus 1.4-Stellung erfolgt oder durch Wanderung des konjugierten Systems unter den Bedingungen der Darstellung ein Kohlenwasserstoff der Formel XII entsteht.



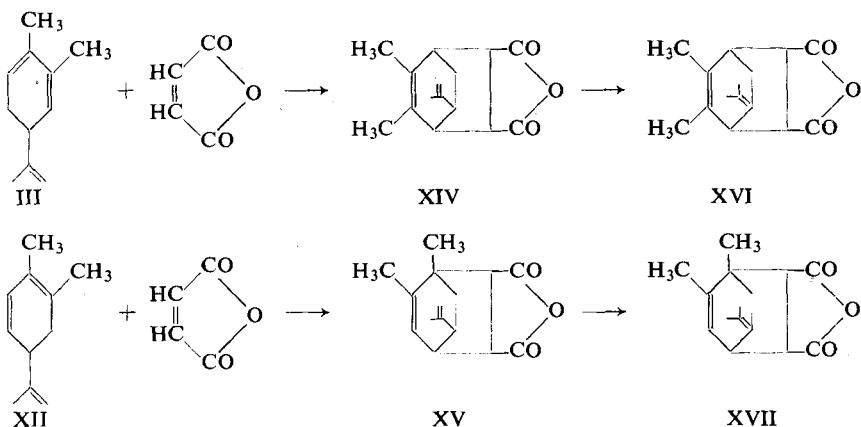
Daß diesem Nebenprodukt tatsächlich die Konstitution XII zukommt, folgt aus dem Ergebnis der Acetylenester-Spaltung. Da die Lage der cyclischen Doppelbindungen in bezug auf die Substituenten beim Kohlenwasserstoff XII eine andere ist als bei III, wird zwar ebenfalls Isopren (als 4-Methyl-3.6-dihydro-phthalsäure (entspr. X) isoliert) abgespalten, aber neben der 4.5-Dimethyl-phthalsäure (entspr. VIII) erhält man in geringer Menge die isomere 3.4-Dimethyl-phthalsäure (XIII)<sup>4)</sup>.

Die Richtigkeit dieser Argumentation läßt sich zusätzlich noch durch Umsetzung des Kohlenwasserstoffgemisches mit Maleinsäure-anhydrid beweisen. Hierbei entstehen zwei Addukte (XIV und XV) etwa im Verhältnis 4:1. Sie lassen sich durch partielle katalytische Hydrierung in zwei isomere Dihydroverbindungen überführen. Beim Ozonabbau geben sie — jeweils unter Abspaltung von Formaldehyd — zwei isomere Ketosäuren.

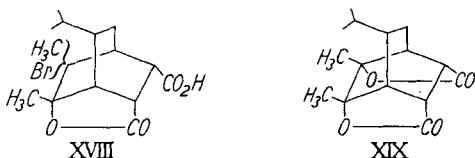
Das Addukt XIV läßt sich mit 50-proz. Schwefelsäure nicht lactonisieren, sondern geht zum größten Teil in ein isomeres Anhydrid XVI über, das beim Ozonabbau neben *Aceton* eine neue Ketosäure liefert. Quantitativ erreicht man den Übergang XIV  $\rightarrow$  XVI, wenn man das Addukt XIV in Eisessig 1–2 Stdn. kocht und der Lösung etwas Zinkchlorid zusetzt. XV gibt unter den gleichen Bedingungen ein 4. Isomeres, XVII, das nach dem IR-Spektrum ebenfalls keine Methylengruppe mehr aufweist und bei der Ozonisation unter Abspaltung von Aceton eine Ketosäure liefert, die mit keiner der vorher beschriebenen identisch ist.

<sup>4)</sup> E. D. PARKER und L. A. GOLDBLATT, J. Amer. chem. Soc. 72, 2151 [1950].

Behandelt man, um eine Komplikation durch die Methylengruppe zu vermeiden, die Dihydroverbindungen der Addukte bzw. ihre zugehörigen freien Säuren mit

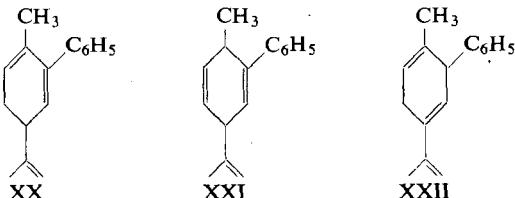


Brom in Eisessig, so erhält man im Falle von XIV eine *Monobrom-lacton-carbonsäure* (XVIII), die bei der Umsetzung mit verkupferterem Zinkstaub in Eisessig ein bromfreies Dilacton XIX liefert. Bei XV treten unter den gleichen Bedingungen unübersichtliche Sekundärreaktionen ein, so daß diese Reaktionsprodukte für einen Konfigurationsbeweis nicht herangezogen werden können.



## 2. 2-PHENYL-p-MENTHATRIEN

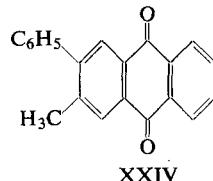
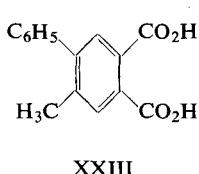
Das bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf *d*-(+)-Carvon seinerzeit erhaltene 2-Phenyl-p-menthatrien war, was seine damals<sup>1)</sup> angenommene Konstitution anbetrifft, mit noch größeren Unsicherheiten behaftet als die analoge Methylverbindung. Zwar schieden hier Formen mit semicyclischer Doppelbindung oder er-



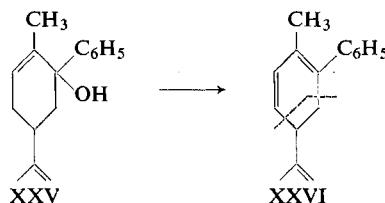
weiterem Ring von vornherein aus, aber die stark erhöhte Tendenz zur Aromatisierung bringt es mit sich, daß die Präparate stets 2-Phenyl-p-cymol enthalten und ihre optische Untersuchung dadurch an Sicherheit verliert. So sind im Laufe der Entwicklung 3 Konstitutionsformeln XX–XXII als möglich aufgestellt worden, von

denen die zuerst genannte dem Prinzip der kleinsten Strukturänderung zufolge am nächsten lag und nach unseren heutigen Erfahrungen z. T. auch zutrifft.

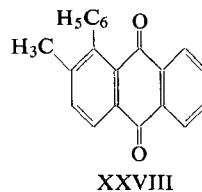
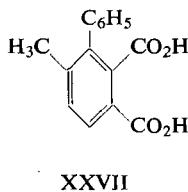
Denn bei der Addition des Kohlenwasserstoff-Gemisches an Acetylenester erhält man neben dem 4-Methyl-3,6-dihydro-phthalsäureester, der aus dem abgespalteten Isopren stammt, in geringer Menge die bekannte<sup>5)</sup> 5-Methyl-4-phenyl-phthalsäure (XXIII) und in Analogie dazu bei der Addition des Kohlenwasserstoffes an  $\alpha$ -Naphthochinon und anschließender Dehydrierung das 2-Methyl-3-phenyl-anthrachinon (XXIV):



Neben diesen Strukturformeln XX – XXII ist aber auch hier noch eine weitere (XXVI) möglich, wenn die Wasserabspaltung aus dem Carveol XXV ebenfalls nicht aus 1,2- sondern aus 1,4-Stellung erfolgt:



Interessant ist, daß – entgegen den Beobachtungen beim 2-Methyl-*p*-menthatrien – dem Hauptanteil der bei der Dehydratation gebildeten Kohlenwasserstoffe die Konstitution XXVI zukommt. Neben der in geringer Menge auftretenden Säure XXIII erhält man bei der Acetylenester-Spaltung als Hauptprodukt die 4-Methyl-3-phenyl-phthalsäure (XXVII)<sup>6)</sup>:

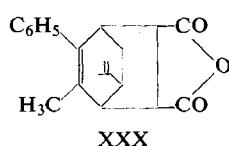
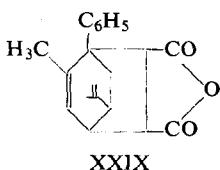


Zum zweiten läßt sich aus dem Anlagerungsprodukt an  $\alpha$ -Naphthochinon nach der Dehydrierung und Abspaltung von Isopren 2-Methyl-1-phenyl-anthrachinon (XXVIII) gewinnen, und schließlich erhält man bei der Anlagerung des Kohlenwasserstoff-Gemisches an Maleinsäure-anhydrid neben einem in etwa 60-proz. Ausbeute anfallenden festen Addukt XXIX, das zweifellos aus dem Kohlenwasserstoff XXVI stammt, ein

<sup>5)</sup> K. ALDER, K. HEIMBACH und K. NEUFANG, Liebigs Ann. Chem. **586**, 138 [1954].

<sup>6)</sup> K. ALDER, J. HAYDN, K. HEIMBACH und K. NEUFANG, Liebigs Ann. Chem. **586**, 123 [1954].

Öl, in dem sich durch UV-Spektrum die Anwesenheit des der anderen Reihe (XX) zugehörigen Additionsproduktes XXX, das einen Styroltyp vorstellt, sicher nachweisen läßt.

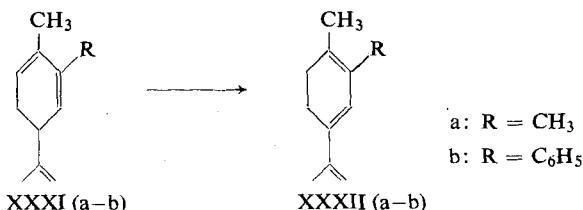


Die erzielten experimentellen Ergebnisse zeigen, daß dieser durch Grignard-Synthese aus *d*-(+)-Carvon dargestellte Kohlenwasserstoff ein Isomerengemisch aus 2-Phenyl-*p*-menthatrien-(2.6.8(9)) (XX), 2-Phenyl-*p*-menthatrien-(1.5.8(9)) (XXVI) und 2-Phenyl-*p*-cymol vorstellt.

Ob es sich bei dem verschiedenen Verlauf der Dehydratation bei der Methyl- bzw. Phenyl-Reihe um eine allgemeine Erscheinung handelt, ob die Verschiedenheit von strukturellen Einflüssen abhängt oder eine Folge äußerer Bedingungen ist, muß vorerst offen bleiben.

### 3. CRACKEN DER *p*-MENTHATRIENE

Die verhältnismäßig einfache Darstellungsmöglichkeit der Kohlenwasserstoffe XXXI hat dazu angeregt, ihre thermischen Umwandlungen zu studieren. Mit Hilfe des IR- und UV-Spektrums<sup>7)</sup> konnten wir feststellen, daß bei 520–540° eine Wanderung von zwei Doppelbindungen stattfindet, die zu einer dreifachen Konjugation im Molekül führt und ein *p*-Menthatrien-(1.3.8(9)) (XXXII) liefert.



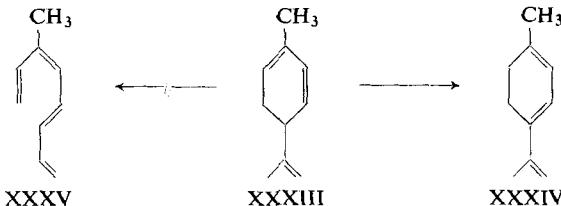
Mit anderen Worten, ein Kohlenwasserstoff des  $\alpha$ -Phellandren-Typs geht in einen solchen des  $\alpha$ -Terpinen-Typs über, ein Übergang, der sich an den beiden Kohlenwasserstoffen selbst unter den gleichen thermischen Bedingungen ebenfalls realisieren läßt.

In gleichem Sinn wird auch die Isomerisation zu deuten sein, die — wie K. ALDER und M. SCHUMACHER<sup>2)</sup> fanden — das *p*-Menthatrien-1.5.8(9) (XXXIII) in der Hitze erleidet und die seinerzeit als ein unter Ringöffnung vor sich gehender und zum „Dehydro-ocimen“ (XXXV) führender Vorgang gedeutet wurde<sup>8)</sup>.

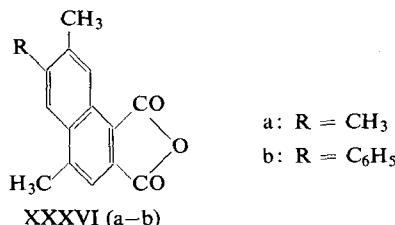
<sup>7)</sup> Für die Aufnahmen und die Interpretation der IR-Spektren sprechen wir Herrn Dr. K. HEIMBACH unsern Dank aus.

<sup>8)</sup> In diesem Zusammenhang danken wir auch Herrn Prof. SØRENSEN, der uns freundlicherweise auf eine Arbeit (J. S. SØRENSEN und N. A. SØRENSEN, Acta chem. scand. 8, 284 [1954], aufmerksam gemacht hat, in der die Autoren ein *trans-trans*-Dehydro-ocimen — von ihnen Cosmen genannt — beschreiben, das sich von unserem Produkt mehr unterscheidet, als mit einer bloßen *cis-trans*-Isomerie vereinbar ist; denn unser „Dehydro-ocimen“ hätte ein *cis-trans*-Isomeres des Kohlenwasserstoffes von SØRENSEN sein müssen.

Alle für die Formulierung XXXV ins Feld geführten UV-spektroskopischen und chemischen (vornehmlich auf dem Verhalten des Kohlenwasserstoffes bei Dien-Synthesen beruhenden) Argumente sprechen auch zugunsten von XXXIV, während die Auswertung des IR-Spektrums gegen Formel XXXV spricht, da zwar eine Methylen-, aber keine Vinylgruppe nachzuweisen ist.



Im Falle von  $R = -\text{CH}_3$  und  $-\text{C}_6\text{H}_5$  liegen die erzielten Ausbeuten jedoch nur zwischen 30 und 40 % d. Th., da die Kohlenwasserstoffe sich weitgehend aromatisieren. Im übrigen verhalten sich die Crackprodukte ähnlich wie früher<sup>2)</sup> beschrieben und liefern bei der Addition an Maleinsäure-anhydrid und anschließender Dehydrierung Naphthalin-Derivate (XXXVI).



Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. E. h. KURT ALDER † sind wir für die stete, bereitwillige Unterstützung und Förderung dieser Untersuchung zu besonderem Dank verpflichtet. — Fräulein U. WICKER danken wir für experimentelle Mithilfe.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. 2-Methyl-*p*-menthatrien

*2-Methyl-carveol (II)*: In Anlehnung an die Vorschrift von A. KLAGES und F. SOMMER<sup>1)</sup> lässt sich das 2-Methyl-carveol (II) durch Grignard-Synthese aus *d*-(+)-*Carvon* (I) ( $[\alpha]_D^{20} = +61.16^\circ$ ) und *Methylmagnesiumbromid* darstellen. Sdp.<sub>12</sub> 105–107°;  $d_4^{20}$  0.9425;  $n_D^{20}$  1.4930;  $[\alpha]_D^{20} = +40.61^\circ$ .

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes ist die Isolierung des Alkohols II nicht erforderlich. Nach dem Abdampfen des Äthers setzt man dem Reaktionsgut 2–3 Spatelspitzen Kaliumhydrogensulfat zu und destilliert bei 80–90 Torr und einer Temperatur bis 125° alles Flüchtige ab. Das Wasser wird abgetrennt und der Kohlenwasserstoff in Äther aufgenommen. Nach Trocknen über Calciumchlorid und Verdampfen des Äthers erhält man ein Kohlenwasserstoff-Gemisch vom Sdp.<sub>14</sub> 79–83°. Ausbeute 70–80 % d. Th.  $n_D^{20}$  1.5007;  $d_4^{20}$  0.8720;  $[\alpha]_D^{20} = +80.41^\circ$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}$  (148.2) Ber. C 89.11 H 10.89 Gef. C 89.02 H 10.87

Bei wiederholter Destillation über eine Drehbandkolonne lässt sich ein niedriger siedender Anteil (Sdp.<sub>9</sub> 69—71°) von einem höher siedenden (Sdp.<sub>9</sub> 74—75°) abtrennen, während die Mittelfraktionen Gemische vorstellen.

Die höher siedende Fraktion (Sdp.<sub>12</sub> 82—83°) erweist sich nach UV- und IR-Spektrum als *2-Methylen-p-menthadien-(6.8(9))* (IV).  $n_{D}^{20}$  1.5056;  $d_{4}^{20}$  0.8721;  $[\alpha]_D^{20}$ : +163.2°.  $\lambda_{\text{max}}$  236 m $\mu$ ;  $\log \epsilon$  3.12.

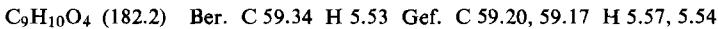
Aus dem niedrig siedenden Anteil können nach erneuter, wiederholter Destillation über eine 1-m-Drehbandkolonne 2 verschiedene Kohlenwasserstoffe isoliert werden, wobei die Mittelfraktionen wiederum Gemische sind.

Dabei zeigen das *2-Methyl-p-menthatrien-(1.5.8(9))* (XII) den Sdp.<sub>12</sub> 76—76.5°.  $n_{D}^{20}$  1.5010;  $d_{4}^{20}$  0.8670;  $[\alpha]_D^{20}$ : +112°;  $\lambda_{\text{max}}$  266 m $\mu$ ;  $\log \epsilon$  3.68 und das *2-Methyl-p-menthatrien-(2.6.8(9))* (III) den Sdp.<sub>12</sub> 77.5—78°.  $n_{D}^{20}$  1.4993;  $d_{4}^{20}$  0.8689;  $[\alpha]_D^{20}$ : —106°;  $\lambda_{\text{max}}$  263.5;  $\log \epsilon$  3.50.

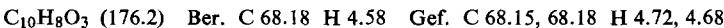
Für die folgenden Untersuchungen ist es nicht notwendig, die Kohlenwasserstoffe III und XII voneinander zu trennen. Man destilliert lediglich den Kohlenwasserstoff IV weitestgehend ab und setzt dann zu den Additionen das Gemisch ein, dessen quantitative Zusammensetzung sich am besten durch die Dien-Synthese mit Maleinsäure-anhydrid (s. w. u.) oder mit Hilfe des IR-Spektrums ermitteln lässt.

*2-Methyl-p-menthatrien und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester*: 30 g 2-Methyl-p-menthatrien werden mit 60 g Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester und 60 ccm Benzol in einem Bombenrohr 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und überschüss. Acetylenesters i. Vak. destilliert man das Reaktionsprodukt i. Hochvak.: Sdp.<sub>0.6</sub> 110 bis 140°.

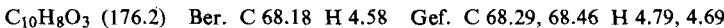
Bei der Verseifung des Destillats durch mehrstdg. Kochen mit methanol. Kalilauge gewinnt man als schwerlöslichen Anteil die *4-Methyl-3,6-dihydro-phthalsäure* (entspr. X) vom Schmp. 216° (aus Essigester/Methanol). Mit einem auf anderem Wege dargestellten Vergleichspräparat<sup>2)</sup> wird keine Depression des Schmps. beobachtet.



Als 2. Fraktion erhält man die *4,5-Dimethyl-phthalsäure* (entspr. VIII) vom Schmp. 210°, deren Anhydrid silberglänzende Blättchen vom Schmp. 205° bildet und mit einem Vergleichspräparat anderer Herkunft<sup>3)</sup> keine Depression des Schmps. ergibt.



Die restlichen Mutterlaugen werden alsdann durch Kochen mit Acetanhydrid anhydriert. Neben einem geringen Anteil von 4,5-Dimethyl-phthalsäure-anhydrid (entspr. VIII) erhält man so das *Anhydrid der 3,4-Dimethyl-phthalsäure* (entspr. XIII) in glasklaren Blöckchen vom Schmp. 126°. Mit einem auf anderem Wege<sup>4)</sup> hergestellten Vergleichspräparat tritt keine Depression des Schmps. ein.

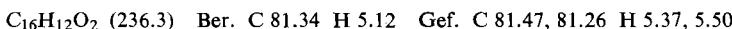


*2-Methyl-p-menthatrien und α-Naphthochinon*: 5 g Kohlenwasserstoff-Gemisch und 4.8 g α-Naphthochinon (etwas weniger als die berechnete Menge) werden mit 5 ccm Äthanol 4 Stdn. in einem Bombenrohr auf 100° erhitzt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird der ölige Rückstand in Methanol aufgenommen und mit einigen Tropfen 17-proz. alkohol. Kalilauge versetzt. Durch die dunkelrote Lösung saugt man 24 Stdn. Luft<sup>10)</sup>. Das

<sup>9)</sup> S. SUGASAWA und N. SUGIMOTO, J. pharmac. Soc. Japan **61**, 26 [Febr. 1941]; zit. nach C. **1941**, II 1278.

<sup>10)</sup> K. ALDER und G. STEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2337 [1929].

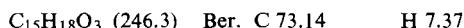
zunächst ölige Reaktionsprodukt wird alsbald kristallin und lässt sich bequem aus Methanol umlösen. Schmp. des *2,3-Dimethyl-anthrachinons* (XI): 208°.



Mit einem Vergleichspräparat anderer Herkunft<sup>11)</sup> gemischt, tritt keine Depression des Schmps. ein.

*2-Methyl-p-menthatrien und Maleinsäure-anhydrid:* In einem Destillierkolben werden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 6 g Maleinsäure-anhydrid in 10 ccm Benzol vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Wenn das Maleinsäure-anhydrid vollständig gelöst ist, lässt man langsam 9 g 2-Methyl-p-menthatrien in 10 ccm Benzol zutropfen und erhitzt den Ansatz noch 2–3 Stdn. Das Lösungsmittel, nicht umgesetztes Maleinsäure-anhydrid und nicht addierter Kohlenwasserstoff werden i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Dabei geht zwischen 145 und 150°/0.2 Torr ein gelbliches Öl über, das in der Vorlage sofort kristallin erstarrt. Ausbeute 70–80 % d. Th. Durch fraktionierte Kristallisation aus zunächst niedrig siedendem Petroläther (Sdp. 28–40°) erhält man ein Gemisch aus Nadeln und Blöcken, die sich mechanisch voneinander trennen lassen.

Die in Petroläther (Sdp. 28–40°) unlöslichen Anteile lassen sich z. T. mit höher siedendem Petroläther (Sdp. 40–60°) in Lösung bringen, der Rest aus Ligroin umkristallisieren. Sowohl aus dem Petroläther als auch aus dem Ligroin, fallen die Blöcke und Nadeln gleichzeitig aus. Da die Nadeln leichter sind, lassen sie sich mit dem Lösungsmittel zum größten Teil aufschütteln und rasch abgießen. Bei mehrfacher Wiederholung dieser Operation ist eine weitgehende Trennung in Nadeln und Blöcke zu erzielen.



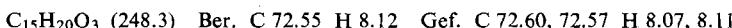
*Addukt XIV*, Blöcke vom Schmp. 84° (aus Petroläther)    Gef. C 73.28, 73.30 H 7.37, 7.46  
 $[\alpha]_D^{20} : -53.50^\circ$

*Addukt XV*, Nadeln vom Schmp. 138° (aus Ligroin)    Gef. C 72.97    H 7.53  
 $[\alpha]_D^{20} : +24.38^\circ$

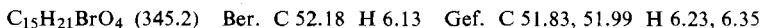
Aus 20 g Gemisch erhält man 2–2.5 g Addukt XV, der Hauptanteil ist das Addukt XIV.

#### Umsetzungen des Adduktes XIV

*Katalyt. Hydrierung:* 2 g Addukt XIV werden in Essigester gelöst und mit PtO<sub>2</sub> als Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff wird rasch aufgenommen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man die Dihydroverbindung aus Petroläther in feinen Nadeln vom Schmp. 71° (Sintern).  $[\alpha]_D^{20} : -18.68^\circ$ .

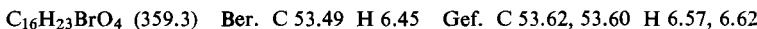


*Bromlacton XVIII:* 2 g der hydrierten Verbindung vom Schmp. 71° werden solange mit Natriumcarbonatlösung erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Man säuert die erkaltete Lösung mit Salzsäure an, äthert die wäßr. Phase erschöpfend aus, trocknet kurz über Calciumchlorid und verdampft den Äther wieder. Die *freie Säure* wird in Eisessig aufgenommen und unter Eiskühlung mit *Brom* versetzt, bis die gelbe Bromfarbe bestehen bleibt. Man überlässt den Ansatz noch etwa 2 Stdn. sich selbst und verdampft dann den Eisessig i. Vak. Das zurückbleibende Öl erstarrt beim Anreiben kristallin. Schmp. der *Monobrom-lacton-carbonsäure XVIII* 181–182° (Zers.) (aus Essigester).



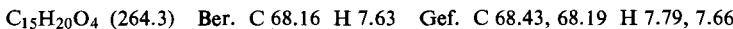
<sup>11)</sup> I. G. FARBEN IND., Dtsch. Reichs-Pat. 496 393; Friedl. 16, 1203.

Durch Veresterung mit Diazomethan erhält man den zugehörigen *Monomethylester* vom Schmp. 158° (aus Essigester/Petroläther).

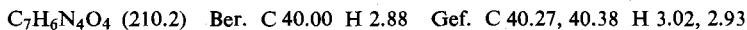


*Dilacton XIX*: Beim wiederholten Kochen des *Bromlactons XVIII* mit verkupfertem Zn-Staub in Eisessig nach K. ALDER und G. STEIN<sup>12)</sup> erhält man ein *Dilacton* (XIX) vom Schmp. 200° (Blöcke aus Essigester), das nicht mehr mit Diazomethan reagiert.

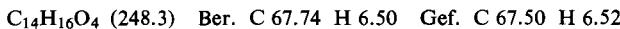
Behandelt man das Dihydroderivat des Adduktes XIV mit einer Jod/Kaliumjodid-Lösung<sup>13)</sup>, so erhält man kein Jodlacton, sondern zu etwa 50 % d. Th. das gleiche *Dilacton XIX* vom Schmp. 200°; der Rest ist ein *jodfreies Monolacton*.



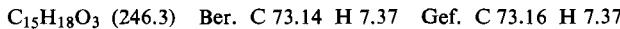
Die *Ozonisation* des Adduktes XIV in Essigesterlösung bei -10° führt unter Abspaltung von *Formaldehyd*, der als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone vom Schmp. 160° (aus Äthanol) identifiziert wird:



zu einer *Ketosäure* vom Schmp. 199° (aus Essigester).



*Umlagerung XIV → XVI*: Erhitzt man eine abgewogene Menge des Adduktes XIV mit dem 10-12fachen Überschuß an Eisessig, dem eine Spatelspitze wasserfreies  $\text{ZnCl}_2$  zugesetzt ist, 2 Stdn. unter Rückfluß, so erhält man nach der üblichen Aufarbeitung (Eingießen der Eisessiglösung in viel Eiswasser und Ausäthern) ein isomeres Anhydrid XVI, das aus Petroläther (Sdp. 60-70°) farblose Kristalle vom Schmp. 116.5° bildet und im Gemisch mit dem Ausgangsprodukt eine deutliche Schmp.-Depression ergibt.  $[\alpha]_D^{20} : -183.38^\circ$ .



Die *Ozonisation* von XVI vom Schmp. 116.5° in Essigester bei -5° führt unter Abspaltung von *Aceton*, als *p-Nitro-phenylhydrazone* (Schmp. 156°) charakterisiert, zu einer *Ketosäure* vom Schmp. 170° (aus Äther).



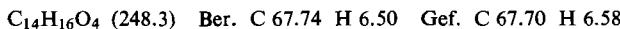
*Umlagerung mit Natriummethylat*: 2 g des dem Addukt XIV entsprechenden Dihydroesters (Schmp. 56°) werden mit 40 ccm einer 10-proz. Natriummethylatlösung 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert das Methanol weitgehend ab und ersetzt das Volumen gleichzeitig durch Wasser. Die wäßrig-alkalische Lösung wird zur Verseifung noch 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, angesäuert, ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Beim Umlösen aus Petroläther erhält man nach längerem Stehenlassen eine *trans-Säure* in feinen Nadeln vom Schmp. 153°.



Das *trans-Jodlacton*<sup>13)</sup> erhält man in krist. Form vom Schmp. 96°, jedoch nicht analysenrein, da es schon beim geringsten Erwärmen zur Abspaltung von Jod neigt.

#### Umsetzungen des Adduktes XV

Die *Ozonisation* des Adduktes XV liefert neben Formaldehyd eine *Ketosäure*, die, aus Äther umkristallisiert, schwertförmige Nadeln vom Schmp. 138° bildet.

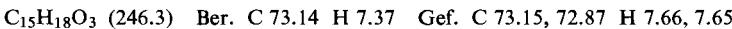


<sup>12)</sup> Liebigs Ann. Chem. **514**, 21 [1934].

<sup>13)</sup> E. E. v. TAMELEN und M. SHAMMA, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2315 [1954].

Im Gemisch mit der Ketosäure aus dem Addukt XIV tritt eine deutliche Schmp.-Depression ein.

*Umlagerung XV → XVII:* Wie beim Addukt XIV beschrieben, lässt sich auch XV in Eisessig mit ZnCl<sub>2</sub> isomerisieren zum Addukt XVII: Schmp. 127° (aus Petroläther). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +144.26°.

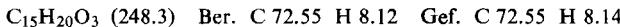


Bei der *Ozonisation* von XVII erhält man unter Abspaltung von Aceton eine *Ketosäure* vom Schmp. 224–225° (Blöckchen aus Essigester).

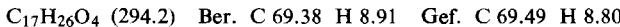


Sie erweist sich durch die Mischprobe als verschieden von der durch Ozonisation aus XVI erhaltenen Ketosäure.

*Katalyt. Hydrierung:* 6 g des Adduktes XV werden in Essigester mit PtO<sub>2</sub> als Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff wird dabei im Verlauf von 24 Stdn. aufgenommen. Schmp. 161° (aus Essigester).



*Dimethylester:* Schmp. 42.5° (aus Petroläther).



*2-Methyl-p-menthatrien und Fumarsäure-dichlorid:* 20 g Kohlenwasserstoff-Gemisch werden in 50 ccm absol. Benzol gelöst und unter Röhren mit 22 g Fumarsäure-dichlorid versetzt. Hierbei färbt sich die Lösung tiefrot. Man erhitzt den Ansatz noch 4 Stdn. unter Rückfluß, dampft das Benzol i. Vak. ab und versetzt den ölichen Rückstand mit absol. Methanol. Nach dem Abdunsten der flüchtigen Anteile i. Vak. wird der Ester i. Hochvak. destilliert: Sdp.<sub>0.03</sub> 118–122°. Man hydriert den ölichen Ester mit Pd-Tierkohle/Raney-Nickel als Katalysator und verseift ihn anschließend durch 5 stdg. Kochen mit 30-proz. methanol. Kalilauge. Als einziges krist. Produkt lässt sich eine Säure vom Schmp. 153° gewinnen, die sich auf Grund der Mischprobe als identisch erweist mit der *trans*-Säure, die aus dem hydrierten Addukt (entspr. XIV) durch Kochen mit Natriummethylat entsteht (s. S. 187).

## 2. 2-Phenyl-p-menthatrien-(2.6.8(9)) (XX) und -1.5.8(9) (XXVI)

Die Darstellung des Phenyl-carveols XXV erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift von A. KLAGES und F. SOMMER<sup>1)</sup>. Zur Zersetzung der Grignard-Lösung wird der Ansatz (ausgehend von 1/2 Mol Magnesium) nach dem Erkalten in eine währ. Ammoniumchloridlösung (180–200 g) eingetragen und zur vollständigen Zersetzung 12 Stdn. sich selbst überlassen. Man äthert den entstandenen Alkohol aus, trocknet die Ätherlösung kurz über Calciumchlorid und dampft das Lösungsmittel vollständig ab. Den Rückstand versetzt man mit einer Spatelspitze Kaliumhydrogensulfat und destilliert bis zu einer Siedetemperatur von 150°/12 Torr alles Flüchtige ab.

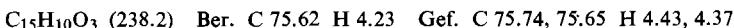
Das Kohlenwasserstoff/Wasser-Gemisch wird in Äther aufgenommen und über Calciumchlorid getrocknet. Bei der anschließenden, einmaligen Destillation siedet das Gemisch bei 80–100°/0.4 Torr. n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5664; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0.9725; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +110.6°. Ausb. etwa 70 % d. Th.

Bei wiederholter Destillation nimmt der Drehwert laufend ab, da eine Umlagerung in 2-Phenyl-p-cymol stattfindet. Daher war eine destillative Trennung des Gemisches über eine Drehbandkolonne nicht möglich. Für die weiteren Untersuchungen wurden nur solche Gemische verwendet, die einen Drehwert von 100–110° besaßen.

### *2-Phenyl-p-menthatrien und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester*

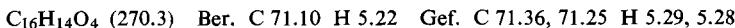
21 g Kohlenwasserstoff-Gemisch, wie es bei der Wasserabspaltung aus dem nicht isolierten Carbinol anfällt, werden in 30 ccm Benzol gelöst und mit 35 g Acetylenester 5 Stdn. im Bombenrohr auf 120° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels, überschüss. Acetylenesters und gebildeten 2-Phenyl-p-cymols i. Vak. wird der Rückstand i. Hochvak. fraktioniert. Die erste Fraktion siedet in einem Intervall von 100—130°/0.6 Torr, die zweite zwischen 140—180°/0.6 Torr. Sie werden beide getrennt aufgearbeitet. Aus der ersten Fraktion erhält man nach dem Verseifen mit methanol. Kalilauge fast ausschließlich die *4-Methyl-3,6-dihydro-o-phthalsäure* (entspr. X) vom Schmp. 216° (aus Essigester/Methanol).

Beim Verseifen der zweiten Fraktion, ebenfalls mit methanol. Kalilauge, lässt sich, wenn man mit der berechneten Menge Alkali arbeitet, als erste Fraktion die *5-Methyl-4-phenyl-phthalsäure* (XXIII) gewinnen, die beim Kochen mit Acetanhydrid in das bekannte<sup>5)</sup> Anhydrid vom Schmp. 162—162.5° (aus Essigester) übergeht.



Im Gemisch mit einem Präparat anderer Herkunft<sup>14)</sup> wird keine Depression des Schmps. beobachtet.

Die zweite Fraktion, die den Hauptanteil des Verseifungsproduktes ausmacht, besteht im wesentlichen aus dem *Monomethylester* der *4-Methyl-3-phenyl-phthalsäure* (XXVII). Wohl ausgebildete Blöcke vom Schmp. 181—182°.



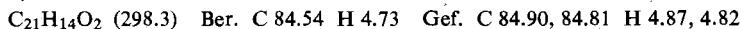
Bei der erneuten Verseifung des Halbesters lässt sich die zugehörige freie Säure isolieren, die beim Kochen mit Acetanhydrid das bereits beschriebene<sup>6)</sup> *Anhydrid* vom Schmp. 163° liefert und im Gemisch mit dem *5-Methyl-4-phenyl-phthalsäure-anhydrid* vom Schmp. 162—162.5° eine deutliche Depression des Schmp. ergibt.

Führt man die Verseifung der Fraktion vom Sdp.<sub>0.6</sub> 140—180° dagegen mit einem starken Überschuß an alkohol. Kalilauge aus, so findet man die *5-Methyl-4-phenyl-phthalsäure* (XXIII) in den Mutterlaugen, während das 3,4-Isomere (XXVII) als erstes Produkt auskristallisiert.

XXIII und XXVII fallen etwa im Verhältnis 1:3 an, d. h., die Wasserabspaltung aus dem Carbinol XXV ist zu etwa 75 % aus 1,4-, der Rest aus 1,2-Stellung erfolgt.

### *2-Phenyl-p-menthatrien und α-Naphthochinon*

Eine abgewogene Menge Kohlenwasserstoff-Gemisch wird mit etwas weniger als der berechneten Menge α-Naphthochinon in äthanol. Lösung in einem Bombenrohr 8 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man von einem schmutzig grünen Bodensatz, der nicht näher untersucht wurde, und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Dabei spaltet bereits ein Teil des Additionsproduktes Isopren ab. Um die Reaktion zu vervollständigen, versetzt man den Ansatz mit viel Methanol und etwas methanol. Kalilauge und saugt mehrere Stdn. Luft hindurch<sup>10)</sup>. Dabei erhält man als erste Fraktion Kristalle vom Schmp. 174° (aus Ligroin/Essigester).

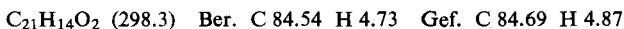


Sie stellen das *2-Methyl-3-phenyl-anthrachinon* (XXIV) vor und geben im Gemisch mit einem Vergleichspräparat anderer Herkunft<sup>15)</sup> keine Schmelzpunktsdepression.

<sup>14)</sup> K. ALDER und Mitarbb. haben vor einer Reihe von Jahren<sup>5)</sup> das *5-Methyl-4-phenyl-o-phthalsäure-anhydrid* zum ersten Mal dargestellt. Der Schmp. dieses Anhydrids wurde damals mit 130° angegeben, er liegt jedoch, wie wir jetzt bei erneuter Bearbeitung fanden, bei 162—162.5°.

<sup>15)</sup> Dargestellt durch Addition von 2-Methyl-3-phenyl-butadien an α-Naphthochinon und nachfolgende Dehydrierung des Adduktes.

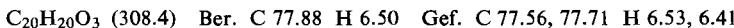
Bei sorgfältiger Aufarbeitung läßt sich aus den methanol. Restlaugen das *2-Methyl-1-phenyl-anthrachinon* (XXVIII) isolieren. Dazu versetzt man die Methanolösung mit Wasser, äthert wiederholt aus und trocknet den Ätherauszug über Natriumsulfat. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleiben Kristalle, die bei 223° schmelzen und sich, mit einem Präparat anderer Herkunft<sup>16)</sup> gemischt, als identisch erweisen.



Beide Anthrachinone konnten außerdem durch IR-Untersuchung mit den zugehörigen Vergleichspräparaten identifiziert werden. Die Ausbeuten sind bei diesen Additionen gering.

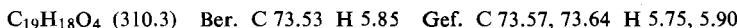
*2-Phenyl-p-menthatrien und Maleinsäure-anhydrid*

21 g Kohlenwasserstoff-Gemisch werden mit 9.5 g Maleinsäure-anhydrid in 25 ccm Benzol 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffes (etwa 4 g) i. Vak. erhält man in 50–60-proz. Ausbeute ein Addukt (XXIX), das, aus Essigester umgelöst, farblose Blöcke vom Schmp. 147° bildet.  $[\alpha]_D^{20} : -83.27^\circ$ .

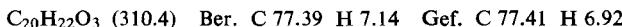


Das Addukt vom Schmp. 147° zeigt im UV-Licht keine Banden, die für ein Styrol-Derivat charakteristisch sind, sondern nur solche für eine nicht konjugierte Phenylgruppe. ( $\lambda_{\max}$  258, 252 m $\mu$ ;  $\log \epsilon$  2.351, 2.281).

Bei der *Ozonisation* des Anhydrids vom Schmp. 147° erhält man nach der üblichen Aufarbeitung *Formaldehyd* (als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone isoliert und nachgewiesen) sowie eine *Ketosäure* vom Schmp. 211° (aus Eisessig).  $[\alpha]_D^{20} : -101.4^\circ$ .



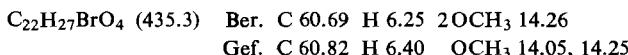
Die *katalytische Hydrierung* des Anhydrids XXIX vom Schmp. 147° führt zu einer Dihydroverbindung vom Schmp. 160°. Farblose Nadeln aus Essigester/Ligroin.  $[\alpha]_D^{20} : -148.2^\circ$ .



*Bromierung:* Behandelt man die freie Säure des Anhydrids vom Schmp. 160° mit Brom in Eisessig, so erfolgt Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Brom, wobei die Substitutionsstelle vorerst noch offen bleiben muß. Wasserklare Kristalle vom Schmp. 207–208° (aus Essigester).



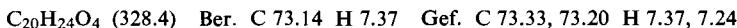
*Dimethylester:* Schmp. 160–167° (aus Essigester/Petroläther).



Die bei der Addition zurückbleibenden öligen Mutterlaugen werden in Natriumcarbonatlösung aufgenommen, mehrere Stdn. gekocht, alkalisch ausgeäthert, angesäuert und erneut ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers verestert man die freien Säuren mit Methanol/Schwefelsäure und anschließend mit Diazomethan. Das gebildete Estergemisch wird i. Hochvak. soweit als möglich abdestilliert. Nach dem Verseifen des überdestillierten Anteils scheiden sich in geringer Menge Kristalle ab, die abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert werden: Schmp. 225°.

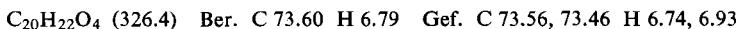
<sup>16)</sup> Das bisher unbekannte *2-Methyl-1-phenyl-anthrachinon* (XXVIII) läßt sich durch Dehydrierung des Additionsproduktes von *2-Methyl-1-phenyl-butadien* an  $\alpha$ -Naphthochinon bequem darstellen.

Daß es sich bei dieser Verbindung tatsächlich um das Produkt der anderen Reihe (entspr. XXX) handelt, zeigt das UV-Spektrum ( $\lambda_{\text{max}}$  246 m $\mu$ , log  $\epsilon$  3.96). Es muß hier jedoch eine Hydrierung der Seitenkette erfolgt sein, da im IR-Spektrum die Banden für die Methylengruppe fehlen und die analytischen Daten ebenfalls für ein Dihydroderivat sprechen.



Als 2. krist. Derivat läßt sich noch eine kleine Menge des Anhydrids XXIX vom Schmp. 147° gewinnen.

Aus dem undestillierbaren Rückstand kann man nach dem Verseifen eine Verbindung isolieren, die laut IR-Spektrum ein Lacton ist.

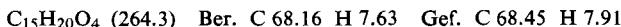


Zu welchem der beiden Addukte (XXIX bzw. XXX) dieses Lacton gehört, muß vorerst noch offen bleiben, ebenso die sterische Zugehörigkeit der Additionsprodukte selbst.

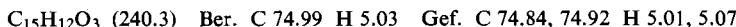
### 3. Cracken der p-Menthatriene

Die Crackung wird in der gleichen Apparatur und unter den gleichen Bedingungen vorgenommen, wie sie vor kurzem<sup>2)</sup> beschrieben wurde.

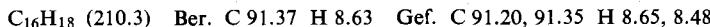
Aus 40 g 2-Methyl-p-menthatrien-Gemisch erhält man etwa 20 g Crackprodukt vom Sdp.<sub>12</sub> 65–91°. Das goldgelbe Destillat ist ein Kohlenwasserstoff-Gemisch, das z.T. an Maleinsäure-anhydrid addiert wird. Dabei verfährt man am besten so, daß man die Komponenten in benzol. Lösung bis zum Sdp. des Benzols erhitzt. Dann hält sich das Gemisch eine Zeitlang allein im Sieden und wird nach beendeter Hauptreaktion noch 2–3 Std. nacherhitzt. Man destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt den Rückstand in heißer Natriumcarbonatlösung auf, entfernt die nicht sauren Bestandteile durch Äusäthern und säuert die alkalische Lösung an. Nach dem Trocknen und Abdampfen der Ätherlösung bleibt das Reaktionsprodukt z.T. kristallin zurück. Man preßt auf Ton ab und kristallisiert festen Anteil wiederholt aus Essigester/Methanol um. Schmp. 234–236°.



*Dehydrierung:* Bei der Dehydrierung sowohl des festen als auch des öligen Anteils mit Schwefel bei 200–230° erhält man nach der üblichen Aufarbeitung das Dehydrierungsprodukt XXXVIa in guter Ausbeute. Es wird ohne vorherige Reinigung durch Kochen mit Acetanhydrid anhydriert. Feine Nadeln vom Schmp. 204° aus Essigester.



Beim 2-Phenyl-p-menthatrien verfährt man genau so. Das dabei resultierende Kohlenwasserstoff-Gemisch zeigt ein Siedeintervall von 80–130°/0.6 Torr und reagiert unter Zusatz von Benzol ebenfalls lebhaft mit Maleinsäure-anhydrid. Nach dem Behandeln des Reaktionsproduktes mit kochender Natriumcarbonatlösung lassen sich über 60 % des eingesetzten Kohlenwasserstoffes als 2-Phenyl-p-cymol zurückgewinnen. Sdp.<sub>12</sub> 146–150°.  $n_D^{20}$  1.5661;  $d_4^{20}$  0.9780.



Aus dem sauren Anteil gewinnt man neben viel Polymerisat eine Adduktäure in wohl ausgebildeten Kristallen vom Schmp. 232° (aus Essigester/Methanol). Sie läßt sich mit Schwefel unter den angegebenen Bedingungen dehydrieren und führt nach dem Kochen mit Acetanhydrid zum Anhydrid XXXVIb vom Schmp. 232° (aus Essigester).

