

HARRY SCHMIDT, PETER RICHTER \*) und MANFRED MÜHLSTÄDT

## Über die raumisomeren Diole und Ketole vom 3-Caren und *p*-Menthens-(1)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig und dem  
Laboratorium des VEB Chemische Fabrik Miltitz

(Eingegangen am 4. April 1963)

Die beiden stereoisomeren Caranon-(3)-ole-(4) wurden durch Oxydation von (+)-3-Caren mit Kaliumpermanganat bzw. von Carandiol-(3.4), Schmp. 89°, mit tert.-Butylchromat erhalten. Das *p*-Menthanon-(2)-ol-(1) entstand bei der Permanganatoxydation von (+)-*p*-Menthens-(1) oder von *p*-Menthandiol-(1.2), Schmp. 77°. Aus der mit IR-Spektren untersuchten Chelatbildungstendenz der Carandiole-(3.4) und der *p*-Menthandiole-(1.2) lässt sich auf die Konstellation und den selektiven Oxydationsverlauf schließen.

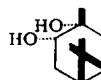
Die sekundär-tertiären 1.2-Diole des 3-Carens und des *p*-Menthens-(1) können in vier stereoisomeren Formen auftreten, denen zwei diastereomere Ketole und Epoxide entsprechen; zur Unterscheidung der Diole kann die bei den Mentholen übliche Nomenklatur gewählt werden. Für das Caranmolekül ergibt sich folgende Formelübersicht<sup>1)</sup>:



"normal"  
Carandiol-(3.4)



Neocaran-  
diol-(3.4)



Isocaran-  
diol-(3.4)



Neoiso-  
caran-  
diol-(3.4)



*trans*-Caranon-(3)-ol-(4)



*cis*-Caranon-(3)-ol-(4)



*trans*-Caranepoxid-(3.4)



*cis*-Caranepoxid-(3.4)

Die vom (+)-3-Caren sich ableitenden vier Carandiole-(3.4) sind in letzter Zeit von Z. CHABUDZINSKI und H. KUCZYNSKI<sup>2)</sup> dargestellt und zwei davon bereits

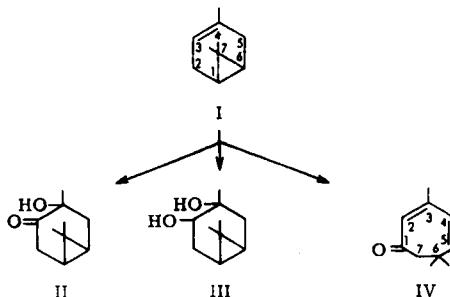
\*) Teil der Diplomarb. von P. RICHTER, Universität Leipzig 1962.

<sup>1)</sup> Die Bezifferung der C-Atome erfolgte in der üblichen — vom Pinan und Menthon abweichenden — Form.

<sup>2)</sup> Bull. Acad. polon. Sci. 1961, 519.

früher von J. W. SIMONSEN<sup>3)</sup> beschrieben worden. Sie lassen sich jedoch nicht in das vorstehende Schema einordnen, da die Stellung der Methylgruppe zum Dreiring ungeklärt ist. Weitere Aufschlüsse über die Konfiguration kann die Oxydation der Carandiole-(3.4) zu den Ketolen bringen, die noch unbekannt sind und über deren Darstellung im folgenden berichtet werden soll.

Die beim  $\alpha$ -Pinen zum 1-Hydroxy-pinocamphon führende Oxydationsweise mit Kaliumpermanganat in wäßrigem Aceton ließ auch beim 3-Caren (I) die Bildung eines Ketols (II) erwarten, wenn auch in diesem Falle die CH<sub>2</sub>-Gruppen in 2- und 5-Stellung bei der Oxydation begünstigt sind, da der Dreiring hier wie eine Doppelbindung wirkt. Wir erhielten beim Oxydieren einer Lösung von (+)-3-Caren in 75-proz. wäßrigem Aceton mit feingepulvertem Permanganat bei Temperaturen unter 0° ein Gemisch neutraler Oxydationsprodukte, aus dem das gesuchte Caranon-(3)-ol-(4) (II) sowie das bekannte Carandiol-(3.4) vom Schmp. 69–70° (III) und ein neues Siebenringketon, das wir als 3.6.6-Trimethyl-cycloheptadien-(2.4)-on-(1)<sup>4)</sup> ansprechen, destillativ abgetrennt werden konnten.



Das Caranketol II, dessen Analysenwerte auf die Bruttoformel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> stimmen und das wir als  $\alpha$ -Caranon-(3)-ol-(4) bezeichnen, ist ein wasserhelles, dickflüssiges Öl mit der hohen Drehung von  $[\alpha]_D: -148.3^\circ$ . Das IR-Spektrum zeigt die charakteristischen Banden der Carbonyl- und Hydroxylgruppe. Das Ketol ist gegen Säurespuren äußerst empfindlich und dehydratisiert sich unter Bildung eines ungesättigten Ketons. Es muß die gleiche räumliche Anordnung der Methylgruppe zum Dreiring haben wie das Diol III, da nach K. B. WIBERG und K. A. SAEGBARTH<sup>8)</sup> die Oxydation

<sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] 1920, 576; 1928, 359.

<sup>4)</sup> Nach ARBUZOW und Mitarbb.<sup>5)</sup> entsteht bei der katalytischen Luftoxydation von 3-Caren 3.6.6-Trimethyl-cycloheptadien-(2.4)-on-(1). Das von den Autoren angegebene IR-Spektrum stimmt mit dem unsrigen überein. Das IR-Spektrum zeigt eine zweifach konjugierte Carbonylbande bei 1660/cm sowie ein Aufspalten der Methylschwingung in Banden bei 1370 und 1384/cm. Dies deutet auf eine Aufspaltung des Dreiringes hin<sup>6)</sup>. Im UV-Spektrum zeigt ein Maximum relativ hoher Extinktion bei 295 m $\mu$  in Alkohol (vergleiche Eucarvon 302 m $\mu$ ) ebenfalls ein zweifach konjugiertes Keton an. — Dem von W. SEMMLER und H. SCHILLER<sup>7)</sup> aus den neutralen Permanganat-Oxydationsprodukten des (+)-3-Carens isolierten und als 3-Carenon-(2) bezeichneten Keton dürfte dieselbe Struktur zu kommen, es ist jedoch mit Caranon-(3)-ol-(4) verunreinigt.

<sup>5)</sup> B. A. ARBUZOW, S. G. ISAEWA und N. D. IBRAGIMOWA, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1962, 649.

<sup>6)</sup> Vgl. M. HORAK und J. PLIVA, Collect. czechoslov. chem. Commun. 25, 1679 [1960].

<sup>7)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1591 [1927].

<sup>8)</sup> J. Amer. chem. Soc. 79, 2822 [1957].

einer Äthylenbindung mit Kaliumpermanganat über die Zwischenverbindung eines Mangansäureesters zum Diol und Ketol führt. Da sich unter diesen Oxydationsbedingungen das Carandiol-(3.4) nicht in das  $\alpha$ -Caranon-(3)-ol-(4) überführen ließ, kann das Ketol nicht über das Diol entstanden sein.

Zu einem zweiten mit  $\beta$ -Caranon-(3)-ol-(4) bezeichneten Ketol gelangten wir durch Oxydation des schon länger bekannten Carandiols-(3.4) vom Schmp. 89° mit tert.-Butylchromat; das Diol ist durch Hydrolyse des (+)-3-Caranepoxids erhältlich, seine Hydroxyle sind zueinander *trans*-ständig angeordnet.

Wie folgende Übersicht zeigt, unterscheidet sich das  $\beta$ -Ketol vom  $\alpha$ -Ketol durch die physikalischen Konstanten, insbesondere durch die umgekehrte Drehungsrichtung, auch die Oximierungsgeschwindigkeit ist wesentlich größer als beim  $\alpha$ -Ketol.

	Sdp.11	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$[\alpha]_D$
$\alpha$ -Caranon-(3)-ol-(4)	117–122°	1.0345	1.5010	–148.3°
$\beta$ -Caranon-(3)-ol-(4)	106–111°	1.0203	1.4790	+48.5°

Da den beiden diastereomeren Carandiolen-(3.4) vom Schmp. 69–70° und 89° zwei sterisch verschiedene Ketole entsprechen, muß die Raumlage von Methyl und Dreiring in beiden Diolen verschieden sein. Während beim *p*-Menthens-(1) die *cis*-Hydroxylierung mit Kaliumpermanganat und die *trans*-Hydroxylierung über das Epoxid zu *p*-Menthendiolen-(1.2) mit gleicher Anordnung der Alkyle führt<sup>9)</sup>, ist dies beim 3-Caren offensichtlich nicht der Fall. Im Gegensatz zum *p*-Menthaneoxid-(1.2) erfolgt beim Caranepoxid-(3.4) die Öffnung des Oxidringes unter WALDENscher Umkehrung an dem die Methylgruppe tragenden tertiären C-Atom, worauf schon H. KUCZYNSKI<sup>2)</sup> hingewiesen hat.

Aus den physikalischen Daten der beiden Ketole des (+)-3-Carens, deren vollen Reinheitsgrad wir vielleicht noch nicht erreicht haben, nach der AUWERS-SKIRTASCHEN Regel einen Schluß auf die *cis*- bzw. *trans*-Anordnung der Methylgruppe zum Dreiring zu ziehen, halten wir für abwegig, da man nicht weiß, welchen Einfluß die Raumlage der tertiären Methyl- bzw. Hydroxylgruppe auf den Dreiring ausübt.

Die sterisch verschiedene Anordnung der Methylgruppe in beiden Carandiolen-(3.4) vom Schmp. 69–70° (V) bzw. 89° (VII) und damit auch in dem zugehörigen  $\alpha$ -Caranon-(3)-ol-(4) (VI) bzw.  $\beta$ -Caranon-(3)-ol-(4) (VIII) ergibt sich weiterhin aus der Untersuchung der H-Brückenbindungen, wenn man die Ergebnisse der infrarotspektroskopischen Konformationsanalyse von Cyclohexandiolen nach A. R. H. COLE und P. R. JEFFRIES<sup>10)</sup> zugrundelegt.

Nach diesen Autoren absorbiert eine freie sekundäre OH-Gruppe bei 3629/cm, eine freie tertiäre bei 3618/cm. Bei Chelatbindung verschwindet die Absorption der die H-Brücke schließenden OH-Gruppe im angegebenen Bereich und erscheint bei niedrigeren Wellenzahlen (unter 3600/cm). In sekundär-tertiären Cyclohexan-*trans*-1.2-diolen (e,e) schließt die sekundäre OH-Gruppe die H-Brücke, in Cyclohexan-*cis*-1.2-diolen (e,a) die axiale OH-Gruppe. Bei diaxialen Diolen ist keine H-Brücke möglich.

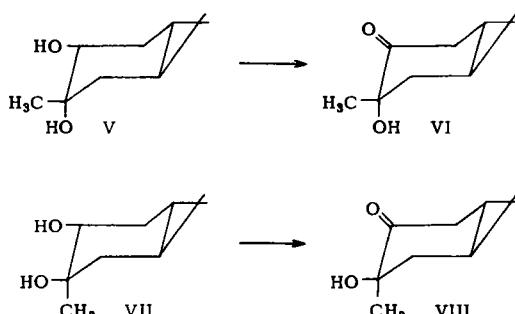
9) H. SCHMIDT, Suomen Kemistilehti B 31, 61 [1958].

10) J. chem. Soc. [London] 1956, 4391.

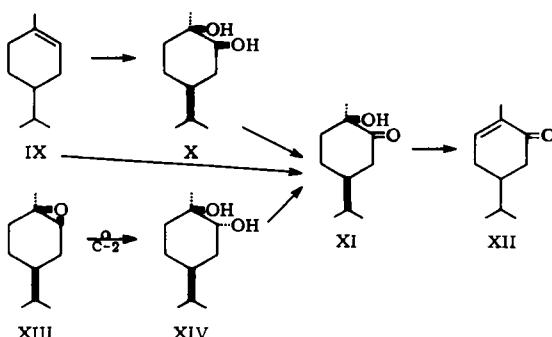
Wir ermittelten aus den IR-Spektren der beiden Carandiole-(3.4) vom Schmp. 69–70° (V) und 89° (VII) folgende Werte:

	freie OH-Gruppe	Chelat-OH-Gruppe
Carandiol-(3.4) (V) Schmp. 69–70°	3628/cm	3592/cm
Carandiol-(3.4) (VII) Schmp. 89°	3622/cm	3597/cm

Danach zeigen beide Diole (V und VII) Chelatbindungen, die nur durch äquatorial-axiale oder diäquatoriale Lage der Hydroxyle bedingt sein können. Im Carandiol-(3.4) V ist das tertiäre Hydroxyl axial und das Methyl äquatorial, im Carandiol-(3.4) VII das tertiäre Hydroxyl äquatorial und das Methyl axial angeordnet. Die sekundäre Hydroxylgruppe nimmt in beiden Fällen die äquatoriale Lage ein.



Vergleichshalber untersuchten wir in Fortsetzung unserer früheren Arbeiten über die optisch aktiven *p*-Menthandiole-(1.2)<sup>9</sup>), deren sterische Verhältnisse denen der Carandiole-(3.4) gleichen, die H-Brückenbindungen von „normal“-*p*-Methandiol-(1.2), Schmp. 77° (X), und Neo-*p*-menthandiol-(1.2), Schmp. 89° (XIV), und stellten weiterhin das bisher noch unbekannte, beiden Diolen gemeinsame Ketol her. Auf Grund der von uns früher ermittelten Konfiguration der *p*-Menthandiole-(1.2) (Alkyle *trans*-ständig) kommt ihm die Konfiguration des *trans-p*-Menthanon-(2)-ols-(1) (XI) zu.



Wir oxydierten (+)-*p*-Menthens-(1) (IX) in ähnlicher Weise wie das (+)-3-Caren mit pulverisiertem Permanganat in 75-proz. wäßriger Acetonlösung und beobachteten, daß die Ausbeute an neutralen Oxydationsprodukten vom Lösungsmittel, der Per-

manganat- und OH-Ionenkonzentration abhängig ist. Bei höherer OH-Ionenkonzentration war die Bildung des Diols X und bei geringerer die des entsprechenden Ketols XI bevorzugt, was mit den bei der Permanganatoxydation von Olefinen gemachten Erfahrungen übereinstimmt<sup>8)</sup>.

Zu dem gleichen Ketol XI kamen wir auch bei der Oxydation der beiden *p*-Menthandiole-(1.2) (X und XIV) mit tert.-Butylchromat, während sich mit Permanganat nur das Diol XIV in das Hydroxyketon überführen ließ.

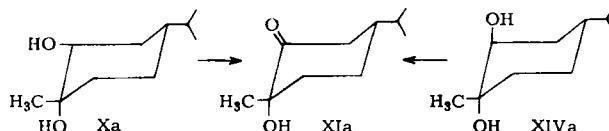
Das neue Ketol — ein wasserhelles Öl — weist die gleiche Drehungsrichtung wie die zugehörigen Diole auf und zeigt auf die Bruttoformel C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> stimmende Analysenwerte. Es bildet ein Semicarbazone vom Schmp. 206—208°, aus dem es nicht unverändert zurückgewonnen werden kann, da bei der Spaltung Dehydratisierung zum Carvotanaceton (XII) eintritt, was auch bei dem Versuch, es mit Girard-Reagenz zu reinigen, beobachtet wurde.

Die Bildung von nur einem Ketol aus den beiden diastereomeren *p*-Menthandiole-(1.2) beweist erneut, daß die Raumlage der Alkyle in beiden Diolen gleich ist. Dies geht auch weiterhin aus der Untersuchung der Chelatbildungstendenz der Diole mit IR-Spektren hervor, die zu folgenden Werten führte:

	freie OH-Gruppe	Chelat-OH-Gruppe
<i>p</i> -Menthadiol-(1.2) (Xa), Schmp. 77°	3628/cm <sup>11)</sup>	3584/cm
Neo- <i>p</i> -menthandiol-(1.2) (XIVa), Schmp. 89°	3635/cm	

Daraus ergibt sich für das Diol Xa, daß die tertiäre (Chelat)-OH-Gruppe axial und die sekundäre OH-Gruppe sowie die Methylgruppe äquatorial angeordnet sind. Im Diol XIVa liegen das tertiäre und das sekundäre Hydroxyl diaxial und die Methylgruppe äquatorial vor. Da in den zwei Diolen die *trans*-Lage der Alkyle auf chemischem Weg bewiesen ist<sup>9)</sup>, muß die Isopropylgruppe in beiden Fällen äquatorial angeordnet sein.

Die Versuchsergebnisse bestätigen die Konfiguration obiger *p*-Menthandiole-(1.2)<sup>12)</sup>.



Wir glauben, auf Grund unserer Untersuchungen verallgemeinern zu können, daß die Oxydation mit Kaliumpermanganat von mono- und bicyclischen Terpen-

<sup>11)</sup> Der Literatur nach war der Wert 3625/cm zu erwarten. In unserem Falle wurde eine Aufspaltung der Bande (3620 und 3630/cm) erreicht, was wir auf das bessere Auflösungsvermögen unter den Bedingungen unserer Aufnahme zurückführen.

<sup>12)</sup> Nicht im Einklang mit unseren Ergebnissen steht eine kürzlich erschienene Arbeit von F. HAM, G. DUPONT, J. WIEMANN und R. DULOU<sup>13)</sup>. Hiernach soll auf Grund von Untersuchungen der Chelatbindung mit IR-Spektrum dem *p*-Menthadiol-(1.2), Schmp. 89°, die Konfiguration des Isomenthandiols-(1.2) zukommen. Wir halten diese Konfigurationszuordnung für unwahrscheinlich, da bei der Oxydation dann zwei stereoisomere Ketole zu erwarten wären, was nach unseren Untersuchungen nicht der Fall ist.

<sup>13)</sup> F. HAM, G. DUPONT, J. WIEMANN und R. DULOU, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 1959, 700.

kohlenwasserstoffen mit einer der Methylgruppe benachbarten endocyclischen Äthylenbindung stets zu einem *cis*-Diol mit äquatorialer Lage der sekundären OH-Gruppe, mit axialer Anordnung der tertiären OH-Gruppe und mit äquatorialer Lage der Methylgruppe führt. Die zweite Alkylgruppe ist wahrscheinlich immer äquatorial.

Bei der Oxydation obiger Terpene mit organischen Persäuren bildet sich vorwiegend ein Epoxid, das die gleiche Anordnung der Alkyne zeigt, wie das durch Permanganat-oxydation erhältliche Diol. Die Hydrolyse des Epoxides führt zu *trans*-Diolen der Neo- und Neoiso-Reihe unter WALDENScher Umkehrung an dem C-Atom, von dem der Oxidsauerstoff sich ablöst. Geschieht dies am tertiären, die Methylgruppe tragenden C-Atom, so entsteht ein *trans*-Diol mit diäquatorialer Lage der Hydroxyle und axialem Methyl, tritt die Öffnung am sekundären, dem der Methylgruppe benachbarten C-Atom ein, bildet sich ein *trans*-Diol mit diaxialer Lage der Hydroxyle und äquatoriale Methyl. Die Raumlage der zweiten Alkylgruppe wird dabei nicht verändert.

Analoge Untersuchungen der Chelatbildungstendenz der Limonendiole-(1.2) sowie der Pinandiole-(1.2) mit IR-Spektren bestätigen diesen selektiven Oxydationsverlauf.

Offen bleibt bei den von uns untersuchten Carandiolen und Caranketolen noch die Frage nach der räumlichen Stellung der Methylgruppe zum Dreiring, dessen Asymmetriezentren bei den Oxydationsreaktionen keine Veränderung erfahren. Wir erhoffen eine Klärung aus den Reduktionsprodukten der beiden diastereomeren Caranon-(3)-ole-(4) und sind mit diesbezüglichen Versuchen noch beschäftigt.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Schmpp. wurden auf dem Mikroheiztisch „Boetius“ bestimmt (korrig. Werte). Sämtliche optischen Drehungen wurden bei  $\sim 20^\circ$  im 10-cm-Rohr bestimmt. Mit  $\alpha_D$  ist der direkt abgelesene Drehungswinkel der flüssigen Substanz und mit  $[\alpha]_D$  die spezif. Drehung bezeichnet.

Die Carbonylverbindungen wurden nach der Hydroxylaminmethode bestimmt, wobei OZ (Oximzahl) den prozentualen Carbonylgehalt bedeutet.

*Oxydation von (+)-3-Caren mit Kaliumpermanganat:* Die Lösung von 200 g gaschromatographisch reinem (+)-3-Caren aus deutschem Terpentinöl von *Pinus sylvestris* L. ( $d_4^{20}$  0.8629,  $[\alpha]_D$ : +17.1°,  $n_D^{20}$  1.4728) in 1000 ccm 75-proz. Aceton wurde unter kräftigem Rühren bei  $-7^\circ$  mit 250 g feingepulvertem Kaliumpermanganat portionsweise versetzt. Die Oxydation war nach etwa 2 Stdn. beendet. Der abfiltrierte Manganschlamm wurde mit Aceton gewaschen und dieses abdestilliert, wobei 30 g unverändertes 3-Caren wiedergewonnen wurden. Im Kolben blieben 125 g neutrales Oxydationsprodukt, das i. Vak. fraktioniert wurde.

1. Sdp.<sub>13</sub> bis 67°: 5 g Vorlauf,  $\alpha_D$ : +7.0°,  $n_D^{20}$  1.4713,
2. Sdp.<sub>1.5</sub> bis 60°: 37 g,  $\alpha_D$ : -10.7°,  $n_D^{20}$  1.4765,
3. Sdp.<sub>1.5</sub> bis 100°: 53 g,  $\alpha_D$ : -28.5°,  $n_D^{20}$  1.4956,
4. Sdp.<sub>1.5</sub> über 100°: 38 g zähflüssiger Rückstand,  $n_D^{20}$  1.4879.

Aus diesen Fraktionen ließen sich durch wiederholtes Destillieren die folgenden Oxydationsprodukte isolieren.

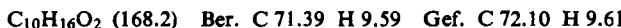
a) (+)-3.6.6-Trimethyl-cycloheptadien-(2.4)-on-(1) (IV): Das mit Eucarvon strukturisomere Siebenringketon war in der Frakt. 2 enthalten. Es wurde unter gaschromatographischer Kontrolle durch Destillation über eine Drehbandkolonne abgetrennt: Gelbes Öl, Sdp.<sub>11</sub> 97°,  $d_4^{20}$  0.9675,  $n_D^{20}$  1.5101.

Eine geringe Plusdrehung deutet auf geringe Anteile eines strukturisomeren Ketons hin, das aber kein Siebenringketon sein kann.

*Semicarbazone:* Schmp. 160°.



b) *(—)- $\alpha$ -Caranon-(3)-ol-(4) (II):* Das Ketol war vorwiegend in den Mittelfraktionen angereichert, aus denen es durch wiederholte Destillation als farbloses Öl abgetrennt werden konnte (5 g). Sdp.<sub>11</sub> 117–122°, Sdp.<sub>0.5</sub> 68–72°,  $d_4^{20}$  1.0346,  $[\alpha]_D$ : –148.2°,  $n_D^2$  1.5010, OZ über 90% ber. auf  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ .

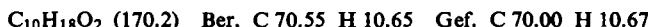


Das IR-Spektrum zeigte nur eine für die unkonjugierte Carbonylgruppe typische Bande bei 1720/cm.

c) *(+)-Carandiol-(3.4), Schmp. 69–70° (III):* Das bereits bekannte Diol schied sich aus den Nachlauffraktionen kristallin ab. Es kristallisierte aus Petroläther in Nadeln vom Schmp. 69–70°,  $[\alpha]_D$ : +12.8° (Aceton).



*trans-Hydroxylierung von (+)-3-Caren zu (+)-Carandiol-(3.4), Schmp. 89°:* In einem 2-l-Kolben wurden 1200 ccm Äther, 180 g Phthalsäureanhydrid und 300 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxid 5 Stdn. gerührt, dann die Schichten getrennt und in die Ätherlösung 80 g reines (+)-3-Caren vorsichtig unter schwacher Kühlung eingetragen. Nach 12stdg. Stehenlassen wurde die Lösung mit 2n KOH ausgeschüttelt und mit Wasser peroxidfrei gewaschen. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand mit 4-proz. Schwefelsäure unter Kühlung so lange geschüttelt, bis das Carandiol-(3.4) in farblosen Flocken ausfiel. Das Diol wurde abgesaugt, mit kaltem niedrigsiedendem Petroläther gereinigt, dann mit KOH neutralisiert und schließlich mit Dampf und anschließend i. Vak. destilliert. Ausb. 55 g, Schmp. 89°, Sdp.<sub>11</sub> 140°,  $[\alpha]_D$ : +3.2° (Chlf.).<sup>14)</sup>



*Oxydation von (+)-Carandiol-(3.4), Schmp. 89°, zu (+)- $\beta$ -Caranon-(3)-ol-(4):* Zu einer unter Kühlung hergestellten Lösung von 30 g Chromtrioxid, 75 g absolut. tert.-Butylalkohol und 750 g Benzol (absolut.) wurden 50 g Carandiol-(3.4), Schmp. 89°, gegeben. Nach 3 tägigem Stehenlassen und öfterem Umschütteln wurde die entstandene gallertige Masse in 1 l eiskühlte 1n NaOH gegeben und nach 1 Stde. die grün gewordene Lösung erschöpfend mit Äther extrahiert. Der im Äther verbliebene feine Niederschlag von Chromtrioxid wurde abgestrichen, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand über eine 10 cm hohe Vigreux-Kolonne fraktioniert. Ausb. ca. 10 g Ketol: Sdp.<sub>0.5</sub> 53–56°,  $d_4^{20}$  1.0203,  $[\alpha]_D$ : +48.5°,  $n_D^2$  1.4790.



12 g umgesetztes Carandiol-(3.4) wurden wiedergewonnen.

*Oxydationsgeschwindigkeit der diastereomeren Carandiole-(3.4) mit Bleitetraacetat:* Die in üblicher Weise nach der Arbeitsvorschrift von R. CRIEGEE<sup>15)</sup> durchgeführte Bleitetraacetat-oxydation ergab, daß vom Carandiol-(3.4), Schmp. 69–70°, bereits nach 10 Min. 95% aufgebraucht wurden, während vom Diol, Schmp. 89°, nach einer Stde. noch 82% vorhanden waren. Hiernach kommt dem schneller oxydierbaren Isomeren (Schmp. 69–70°) die *cis*- und dem langsamer reagierenden (Schmp. 89°) die *trans*-Konfiguration der Hydroxyle zu.

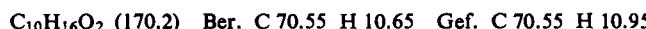
<sup>14)</sup> In der Literatur<sup>2,3)</sup> ist das Carandiol-(3.4), Schmp. 89°, als optisch inaktiv beschrieben. Wir fanden in Chloroformlösung eine sehr schwache Plusdrehung.

<sup>15)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 260 [1931].

*Permanganatoxydation von (+)-*p*-Menthens-(1) zu (+)-*p*-Menthanon-(2)-ol-(1) und (+)-*p*-Menthandiol-(1.2), Schmp. 77° (X):* Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 120 g gas-chromatographisch reinem *p*-Menthens-(1) ( $d_4^{20}$  0.8583,  $[\alpha]_D$ : +81.10°,  $n_D^{20}$  1.4608), 1500 ccm 80-proz. wässr. Aceton und 50 g Magnesiumsulfat wurde unter Rühren innerhalb von 6 Stdn. mit 200 g feinpulverisiertem Kaliumpermanganat in kleinen Portionen versetzt. Es wurde noch 2 Stdn. nachgerührt, vom Mangandioxid abgefrittet, dieses mit Aceton gewaschen und das Lösungsmittel abgedampft. Zurückblieben 70 g Öl mit einem Carbonylgehalt von 28% (ber. auf  $C_{10}H_{16}O_2$ ), die i. Vak. bei einem Rücklaufverhältnis von 1:10 fraktioniert wurden:

1. Sdp.<sub>12</sub> 90–103°: 20 g Vorlauf,
2. Sdp.<sub>12</sub> 103–120°: 100 g Ketolfraktion (37% Carbonylgehalt),
3. Sdp.<sub>12</sub> 120–132°: 22 g,
4. Sdp.<sub>12</sub> 132–140°: 100 g im Kühler erstarrendes Öl (Diol).

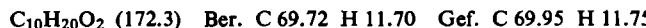
Durch erneute Destillation der Frakt. 2 ließ sich das *p*-Menthanon-(2)-ol-(1) bis über 90% anreichern und zeigte dann folgende Daten: Sdp.<sub>11</sub> 108–114°,  $d_4^{20}$  0.9885,  $[\alpha]_D$ : +42.5°,  $n_D^{20}$  1.4630.



*Semicarbazone:* Schmp. 206–208°.



Die vorwiegend aus *p*-Menthandiol-(1.2) bestehende Frakt. 4 wurde aus niedrigsiedendem Petroläther umkristallisiert und nochmals destilliert: Sdp.<sub>11</sub> 113°, Schmp. 77°,  $[\alpha]_D$ : +14° (Aceton).



*Oxydation von (+)-*p*-Menthandiol-(1.2), Schmp. 77° (X), zu (+)-*p*-Menthanon-(2)-ol-(1) mit tert.-Butylchromat:* 50 g X wurden in der beim Carandiol-(3.4) beschriebenen Weise mit tert.-Butylchromat oxydiert. Das Rohprodukt wurde durch Destillation in Hydroxyketon und unverändertes Diol getrennt und vom letzteren 30% wiedergewonnen. Das Ketol hatte folgende Konstanten: Sdp.<sub>11</sub> 108–115°,  $d_4^{20}$  0.9788,  $[\alpha]_D$ : +42°,  $n_D^{20}$  1.4690.

*Oxydation von (+)-Neo-*p*-menthandiol-(1.2), Schmp. 89° (XIV), zu (+)-*p*-Menthanon-(2)-ol-(1)*

a) *Mit Kaliumpermanganat:* Die Lösung von 25 g über *p*-Menthaneoxid-(1.2) gewonnenes XIV in 250 g wässr. Aceton wurde bei Raumtemperatur innerhalb von acht Tagen unter Rühren mit 80 g pulverisiertem Kaliumpermanganat versetzt. Anschließend wurde vom Mangandioxid abfiltriert und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Es wurden 10 g fast reines Keton erhalten (OZ über 90%), das bei der Vakuumdestillation und Abtrennung eines geringen Vor- und Nachlaufs folgende Daten zeigte:  $d_4^{20}$  0.9802,  $[\alpha]_D$ : +43.5°,  $n_D^{20}$  1.4660.

*Semicarbazone:* Schmp. 206–208°.

b) *Mit tert.-Butylchromat:* 50 g XIV wurden wie üblich mit tert.-Butylchromat oxydiert und nach der Destillation 14 g Ketolfraktion erhalten: Sdp.<sub>11</sub> 108–113°,  $d_4^{20}$  0.9797,  $[\alpha]_D$ : +43.4°,  $n_D^{20}$  1.4676.