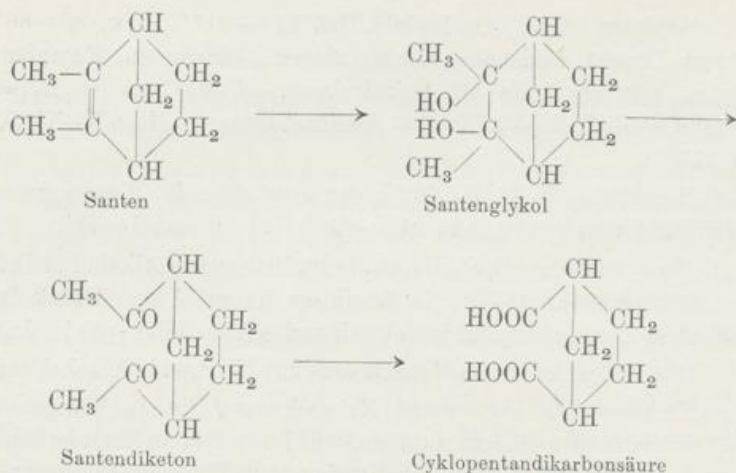




Folia Menthae.

Mentha piperita (L.) Hudson. — Labiatae — Stachydoideae —
Menthinae.

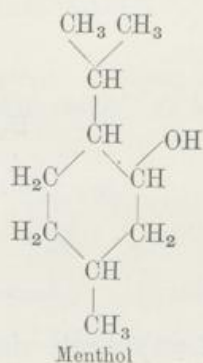
Bestandteile: Ätherisches Öl¹⁾ [enthält: Menthol, Menthylacetat, Menthon, Pinen (s. S. 164)].

— *Menthol*²⁾, C₁₀H₂₀O (Pfefferminzkampfer), kristallisiert in farblosen Nadeln, welche starken Pfefferminzgeruch und kühlenden Geschmack besitzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 42–43°, der Siedepunkt bei 211–213°. Menthol ist linksdrehend (in 20% iger alkoholischer Lösung beträgt $[\alpha]_D = -49,3^\circ$). Es löst sich wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Eisessig und konzentrierter Salzsäure.

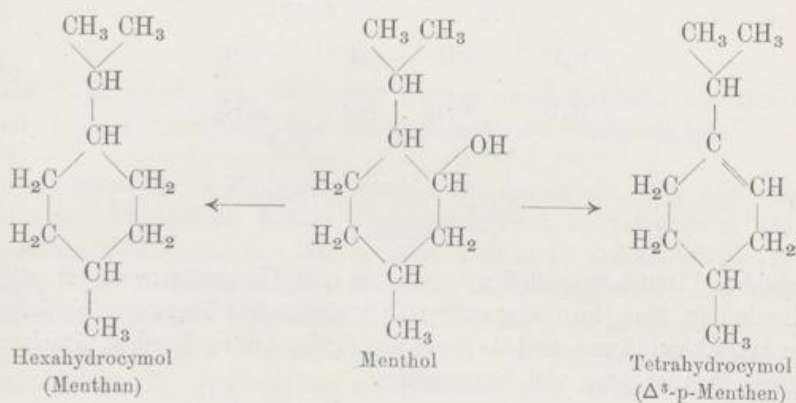
¹⁾ Im amerikanischen Pfefferminzöl ist außer Menthol, Menthylestern und Menthon nachgewiesen worden: Acetaldehyd, Isovaleraldehyd, Essigsäure, Isovaleriansäure, Pinen, Phellandren, Cineol, l-Limonen, Cadinen, Amylalkohol, Dimethylsulfid. (Power und Kleber, Arch. d. Pharm. 232 (1894) 639.) Das Krauseminzöl enthält l-Carvon, l-Linalool, Cineol, l-Limonen. Schimmel & Cie., Ber. 1898, I, 28. Über japanische Pfefferminze siehe Naojiro Inouye, Anhang zu Schimmel & Cie., Ber. 1908, II.

²⁾ Dumas, A. 6 (1833) 252. Blanchet und Sell, A. 6 (1833) 293. Walter, A. 28 (1838) 312; 32 (1839) 288. Oppenheim, A. 120 (1861) 350. Beckett und Wright, Jahresh. 1876, 397. Moriya, B. 14 (1881) 1110. Atkinson und Yoshida, B. 15 (1882) Ref. 944. Journ. of the Chem. Soc. 41 (1882) 49.

Menthol ist ein gesättigter sekundärer Alkohol von der Formel:



Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure geht es über in Hexahydrocymol¹⁾, durch wasserabspaltende Mittel wird Tetrahydrocymol²⁾ (Δ^3 -p-Menthen) gebildet:



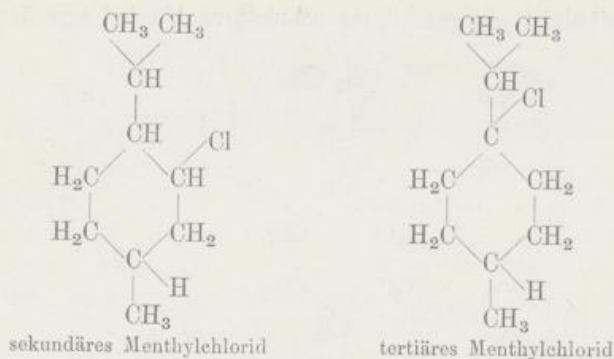
Beim Erhitzen mit wasserfreiem Kupfersulfat auf 250—280° entsteht p-Cymol³⁾. Salzsäure oder Phosphorpentachlorid führt Menthol über in Menthylchloride⁴⁾:

¹⁾ Berkenheim, B. 25 (1892) 688.

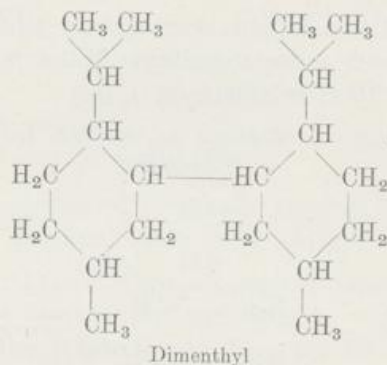
²⁾ Beckmann, A. 250 (1889) 358. Sicker und Kremers, Chem. Centralbl. 1. 92, II, 479. Urban und Kremers, Chem. Centralbl. 1894, II 239.

³⁾ Brühl, B. 24 (1891) 3374.

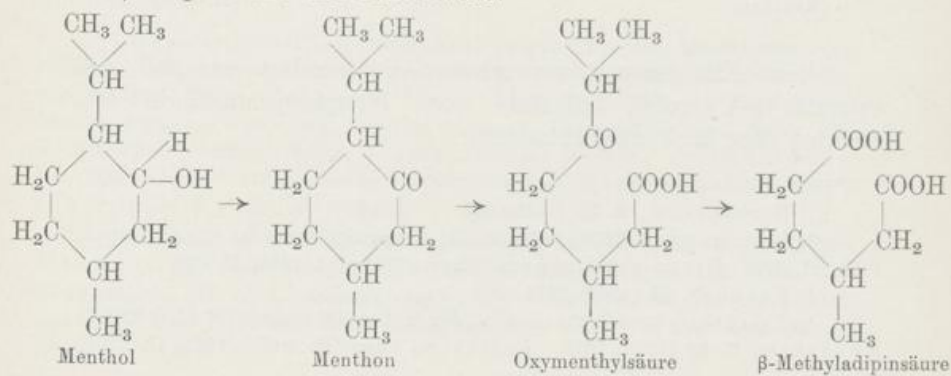
⁴⁾ Kondakow und Lutschinin, Journ. f. prakt. Chemie [2] 60 (1899) 257. Kondakow, B. 28 (1895) 1618. Kursanow, Chem. Centralbl. 1901, II, 346.



Aus dem sekundären Menthylchlorid wird durch Einwirkung von Natrium Dimethyl

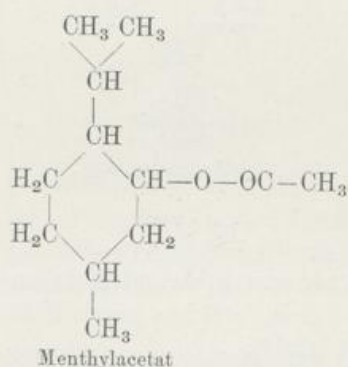


gebildet. Durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäuregemisch wird Menthol in Menthon übergeführt, Oxydation mit Permanganat liefert Oxymenthylsäure und β -Methyladipinsäure, daneben Ameisensäure, Propionsäure und Buttersäure:



Synthetisch wird Menthol gewonnen durch Reduktion des Menthons mit Natrium und Äther¹⁾.

— *Menthylacetat*, $C_{12}H_{22}O_2$ ²⁾, siedet bei 227—228°, riecht pfefferminzähnlich und ist linksdrehend. Es besitzt die Konstitution



und kann synthetisch dargestellt werden durch Erhitzen von Menthol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflußkühler.

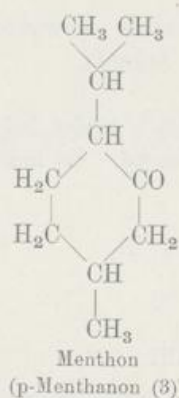
— *Menthon*, $C_{10}H_{18}O$, ist eine leicht bewegliche, bei 206—208° siedende Flüssigkeit, welche Pfefferminzgeruch besitzt und im Kältegemisch nicht erstarrt. Das spezifische Gewicht beträgt 0,896 (20°). Man kennt l-Menthon und d-Menthon (d-Isomenthon)³⁾. Die beiden Menthone wandeln sich leicht ineinander um⁴⁾, sie sind, wie sich aus den physikalischen Eigenschaften der Oxime ergibt, nicht optische Antipoden. Die Konstitution des Menthons wird durch das Formelbild

¹⁾ Beckmann, A. 250 (1889) 352. D. R. P. 42458.

²⁾ Charabot und Hébert, Compt. rend. 136 (1903) 1009. Bull. soc. chim. III, 29, 612, 698. Kishner, Journ. der russ. physiko-chem. Gesellsch. 27 (1897) 470. Tschugaeff, B. 31 (1898) 364.

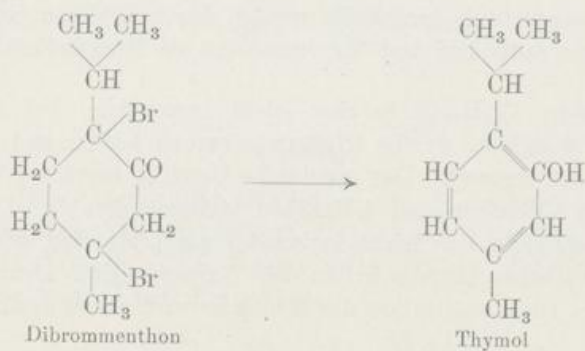
³⁾ Aus russischem Pfefferminzöl wurde Menthon isoliert, welches die Drehung $[\alpha]_D = +8,04^\circ$ zeigte (Andres und Andrejeff, B. 24 (1891) Ref. 560; B. 25 (1892) Ref. 602). Für Menthon aus Buccublätteröl beträgt $[\alpha]_D = -16,6$ (Kondakow und Bachtshiew, Journ. f. prakt. Chem. [2] 63 (1901) 69).

⁴⁾ Durch Behandlung mit Schwefelsäure geht l-Menthon in die rechtsdrehende Modifikation über (Beckmann, A. 250 (1899) 334).



ausgedrückt¹⁾.

Durch Einwirkung von Brom auf Menthon in Chloroformlösung entsteht Dibrommenthon, welches durch Erhitzen mit Chinolin in Thymol übergeführt wird²⁾:

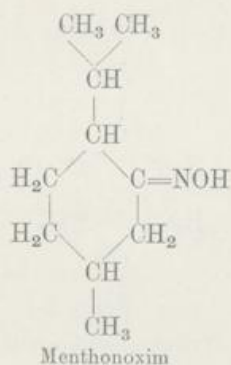


Mit Hydroxylamin vereinigt Menthon sich zu dem, bei 58—59° schmelzenden Menthonoxim³⁾:

¹⁾ Semmler, B. 25 (1892) 3513.

²⁾ Beckmann und Eickelberg, B. 29 (1896) 418.

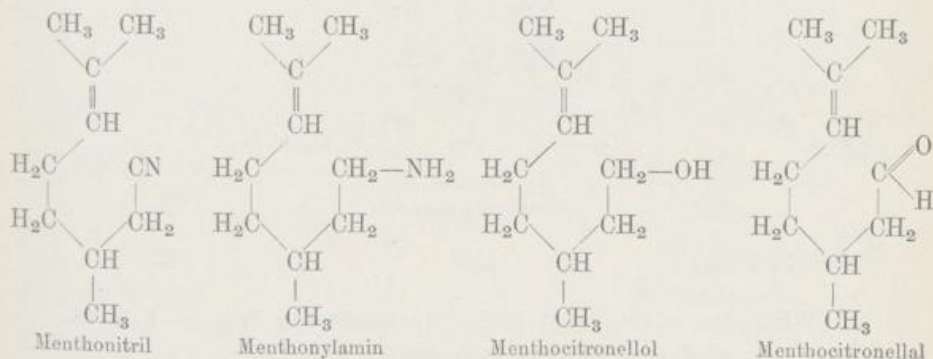
³⁾ Beckmann, A. 250 (1888) 330. Wallach, A. 277 (1893) 157.



Menthonoxim

Durch Phosphorpentachlorid wird Menthonoxim zu Menthon-
isoxim isomerisiert¹⁾. Beim anhaltenden Erhitzen geht Menthonoxim
unter Aufspaltung und Wasserentziehung in Menthonitril über, das
beim Verseifen die ungesättigte Decylensäure (Menthonensäure)
liefert.

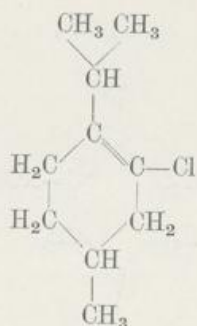
Durch Reduktion wird aus Menthonitril Menthonylamin ge-
bildet, welches durch salpetrige Säure in Menthocitronellol über-
geführt werden kann. Menthocitronellol liefert bei der Oxydation
Menthocitronellal²⁾:



Durch Phosphorpentachlorid entsteht aus Menthon Dichlor-
hexahydrocymol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$, das durch Salzsäureabspaltung in
Tetrahydrochloreymol

¹⁾ Beckmann und Mehrländer, B. 20 (1887) 1508; A. 289 (1896) 388.
Wallach, A. 278 (1894) 304; A. 309 (1899) 1.

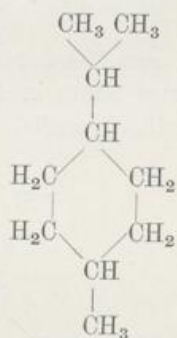
²⁾ Wallach, A. 296 (1897) 120.



Tetrahydrochloreymol

übergeht¹⁾.

Durch vollständige Reduktion wird Menthon in Menthan



Menthan
(Hexahydro-p-cymol)

übergeführt²⁾.

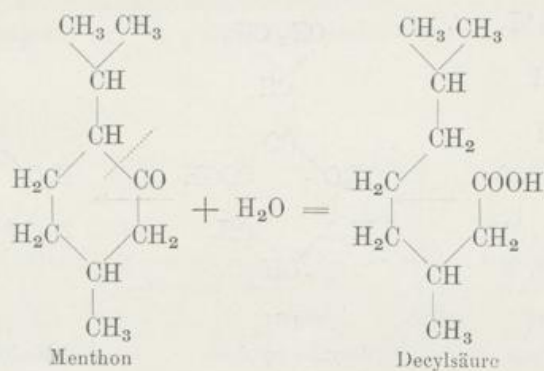
Wird eine wäßrig-alkoholische Menthonlösung längere Zeit belichtet³⁾, so wird das Menthon hydrolysiert:

¹⁾ Berkenheim, **B. 25** (1892) 686. Jünger und Klages, **B. 29** (1896) 314.

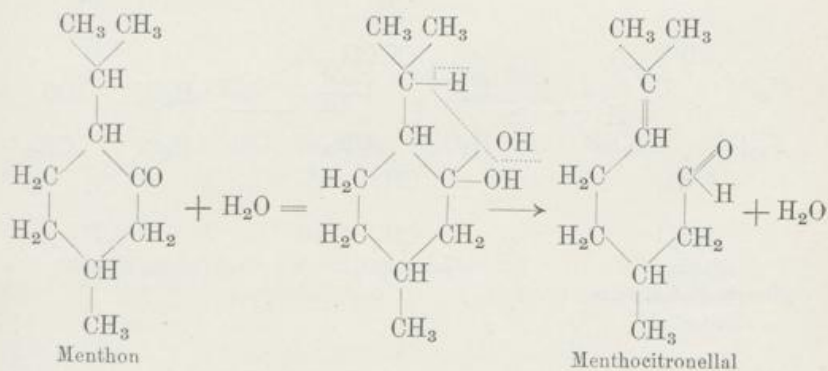
²⁾ Beckmann, **A. 250** (1889) 352; **B. 21** (1888) Ref. 321.

Bei der Reduktion des Menthons in indifferenten Lösungsmitteln mit Natrium entsteht Menthonpinakon (C₂₀H₃₈O₂), glasglänzende Tafeln vom Schmelzpunkt 94°. (Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. [2] **55**, 22.)

³⁾ Ciamician und Silber, **B. 40** (1907) 2419.

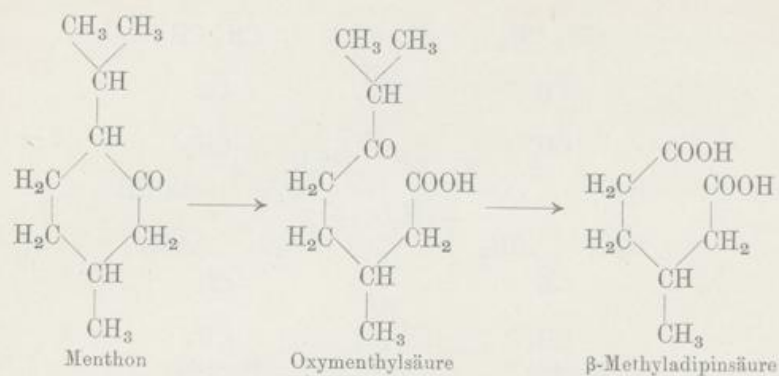


Gleichzeitig entsteht ein Aldehyd vom Siedepunkt 195°, der wahrscheinlich identisch ist mit Menthocitronellal (s. S. 243). Möglicherweise erfolgt unter der Einwirkung des Lichtes zuerst eine Wasseranlagerung und hierauf eine Wasserabspaltung, die folgendermaßen formuliert werden kann:

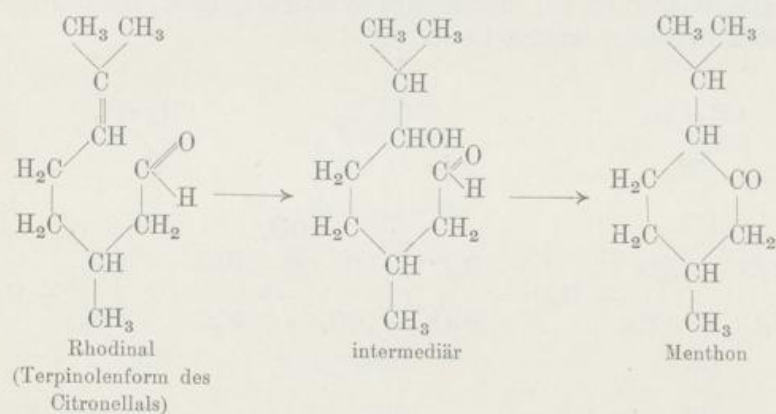


Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht β -Methyladipinsäure, als Zwischenprodukt wird dabei Oxymenthylsäure gebildet¹⁾:

¹⁾ Arth, Ann. chim. und phys. [6] 7 (1886) 433. Manasse und Rupe, B. 27 (1894) 1820. Beckmann und Mehrländer, A. 289 (1896) 367. Markownikow, Chem. Centralbl. 1903, II, 288.



Synthetisch kann Menthon dargestellt werden durch Oxydation des Menthols¹⁾ (s. S. 240), ferner aus Citronellal (Rhodinal) (s. S. 216) durch Erwärmen des Oxims mit Essigsäureanhydrid²⁾:



Eine vollständige Synthese des i-Menthons gelingt³⁾ durch Kondensation von β-Methylpimelinsäureester⁴⁾ mit Natrium und Alkohol

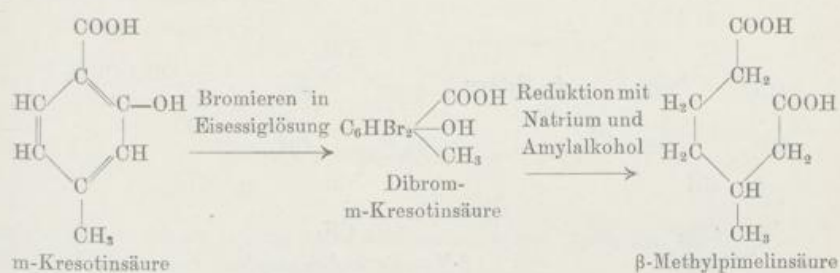
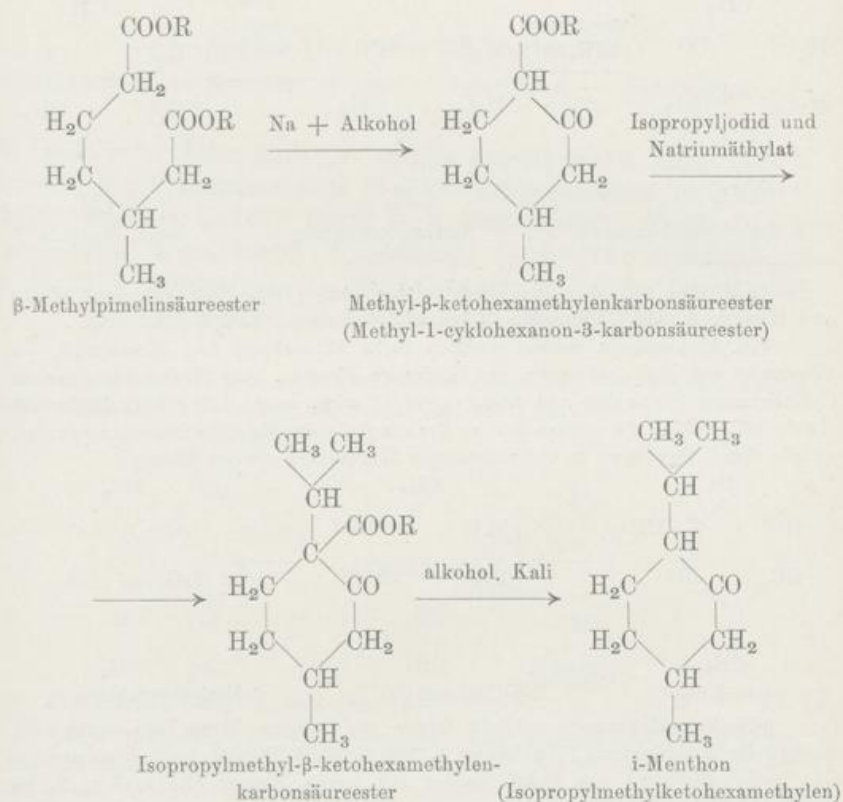
¹⁾ Beckmann, A. 289 (1896) 362; 250 (1888) 322.

²⁾ Barbier und Bouveault, Compt. rend. 122 (1896) 737. Bouveault, Bull. soc. chim. [3] 23 (1900) 458.

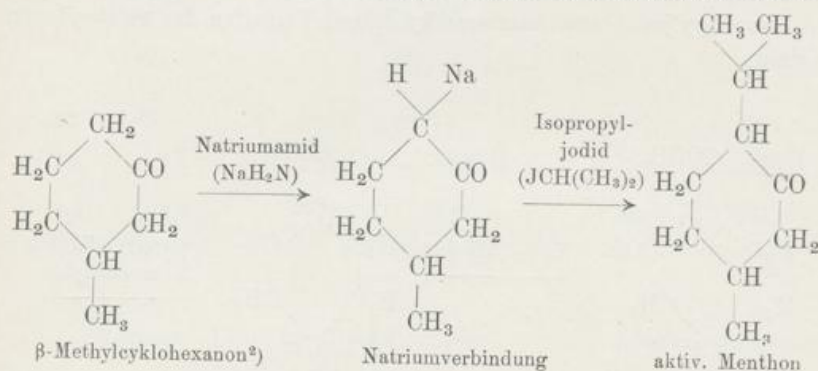
³⁾ Einhorn und Klages, B. 34 (1901) 3793.

⁴⁾ β-Methylpimelinsäure entsteht nach folgenden Reaktionen (Einhorn und Ehret, A. 295 (1897) 179):

zu Methyl- β -ketoexamethylenkarbonsäureester, Behandlung desselben mit Isopropyljodid und Natriumäthylat und Verseifen des entstandenen Esters:

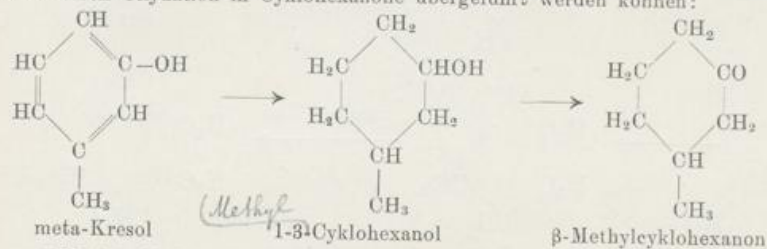


Aktives Menthon ist nach folgenden Reaktionen erhalten worden¹⁾:



¹⁾ Haller und Martine, Compt. rend. **140** (1905) 130, vgl. auch Kötze und Hesse, A. **342** (1905) 306. Kötze und Schwarz, A. **357** (1907) 209.

²⁾ Cyklohexanone werden erhalten durch Einwirkung von Wasserstoff, bei Gegenwart von Nickelschwamm, auf einwertige Phenole. Aus Phenol entsteht z. B. Cyklohexanon (Sabatier und Senderens, Compt. rend. **137** (1903) 1025; **138** (1904) 457, 1257). Es werden bei der Reaktion gleichzeitig Cyklohexanole gebildet, welche durch Oxydation in Cyklohexanone übergeführt werden können:



β -Methylcyklohexanon entsteht ferner aus Pulegon durch Behandlung mit wasserfreier Ameisensäure (Wallach, A. **289** (1896) 337) oder durch Eintragen in eine heiße Mischung von Schwefelsäure mit wenig Wasser (Zelinsky, B. **30** (1897) 1532):

