

Die außerordentlich milde Überführung von Alkoholen in Acetale vom Typ I gelingt auch beim Menthol. Mit überschüssigen Methylvinyläther in Gegenwart von Quecksilberacetat erhielt man das entsprechende Acetal VII.

Zur Spaltung des Acetals VI erwärmte man in methanolischer Lösung $\frac{1}{2}$ Stde. mit einer Spur Toluolsulfonsäure. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man kristallisiertes Menthol mit einer Drehung $[\alpha]_D^{20} = -49,5^\circ$. Somit war die Acetalbildung und -spaltung ohne Racemisierung verlaufen. Das gleiche Ergebnis gab die Spaltung des Acetals VII. Somit war auch die Frage nach dem Mechanismus derartiger Acetalspaltungen eindeutig geklärt. Die Reaktion verläuft ausschließlich nach Schema III, so daß dieses Verfahren zum Schutz optisch aktiver Alkohole ohne Bedenken benutzt werden kann.

Beschreibung der Versuche

L-Menthol-tetrahydropyranyläther (VI):

5 g L-Menthol löste man in 10 ccm abs. Äther und versetzte mit 5 g Dihydropyran in 20 ccm Äther. Unter Kühlung fügte man anschließend einen Tropfen Phosphoroxchlorid hinzu und erwärmte 30 Min. zum Sieden. Nach dem Waschen mit verd. Natronlauge und Wasser wurde getrocknet, eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Das erhaltene dickflüssige Öl siedet bei 0,3 mm bei 90° (Kugelrohr, Badtemperatur); Ausbeute 95% d. Th.; IR-Spektrum: C — OR 1130, 1110, 1070 cm^{-1} .

Spaltung von VI zum L-Menthol (V):

4 g VI löste man in 30 ccm Methanol und erwärmte unter Zusatz von 50 mg p-Toluolsulfonsäure 30 Min. auf dem Wasserbad. Anschließend verdünnte man mit Wasser, nahm in Äther auf und trocknete die neutralgewaschene Ätherlösung. Nach Abdampfen des Lösungsmittels destillierte man im Kugelrohr, Sdp. $_{12} 115^\circ$ (Badtemperatur). Das kristalline Destillat (Ausbeute 90% d. Th.) zeigte die spezifische Drehung des natürlichen L-Menthols $[\alpha]_D^{20} = -49,5^\circ$.

L-Menthol-methyl-acetaldehydacetal (VII):

10 g L-Menthol löste man in 200 ccm Methylvinyläther und erhitzte unter Zusatz von 0,5 g Quecksilberacetat 24 Stdn. zum Sieden. Nach Abdampfen des überschüssigen Vinyläthers und Waschen mit Wasser wurde i. Vak. destilliert, Sdp. $_{0,04} 55-60^\circ$, Ausbeute 85% d. Th.; IR-Spektrum: C — OR 1140, 1120, 1100, 1090 cm^{-1} .

Spaltung von VII:

5 g VII löste man in 50 ccm Methanol und erwärmte 12 Stdn. mit 0,3 g Quecksilberacetat. Anschließend versetzte man mit Wasser, nahm in Äther auf und wusch mit Wasser. Nach dem Trocknen der Ätherlösung wurde der Rückstand i. Vak. destilliert, Sdp. $_{12} 115^\circ$ (Badtemperatur). $[\alpha]_D^{20} = -49,4^\circ$, Ausbeute 80% d. Th.

Zusammenfassung: Optisch aktive Alkohole können durch Acetalbildung geschützt werden. Diese lassen sich, wie am Beispiel des L-Menthols gezeigt werden konnte, ohne Racemisierung spalten.