

dem *m*-Dinitrobenzol dadurch entfernen, dass man das Gemisch in Alkohol auflöst, mit einem Ueberschuss von Natronlauge versetzt und erwärmt, um das Dinitrothiophen in Lösung zu bringen. Die mit Wasser ausgefällte Krystallmasse liefert, bis zur Entfärbung ausgewaschen und darauf aus Alkohol umkrystallisirt, ein *m*-Dinitrobenzol, das vollständig frei ist von Dinitrothiophen. Das so gereinigte *m*-Dinitrobenzol krystallisirt aus Alkohol in langen, fast weissen Nadeln; sein Schmelzpunkt liegt bei 91° (uncorr.); alkoholische Lösungen desselben geben weder mit Laugen, noch mit Laugen und Reductionsmitteln rothe oder violette Farbreactionen. Löst man dagegen das reine *m*-Dinitrobenzol in Aceton, so veranlasst dasselbe auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge eine prachtvolle violette Farbe, die, wie Janovsky ¹⁾ richtig andeutete, nicht von einer Beimischung von Dinitrothiophen herrühren kann. — Ich muss indessen darauf hinweisen, dass die erste Reaction dieser Art schon im Jahre 1881 von mir ²⁾ am α -Dinitrochlorbenzol wahrgenommen und veröffentlicht wurde; auch die Aether des α -Dinitrophenols geben eine solche; unter ihnen zeichnet sich ganz besonders der α -Dinitrophenyl-phenyläther durch prachtvolle Bläuung der Acetonlösung aus.

Freiburg i. B., den 23. Februar 1892.

93. G. Andres und A. Andreef: Untersuchungen über das russische Pfeffermünzöl und das Menthylamin.

[Mitgetheilt der Russischen Chemischen Gesellschaft am 29. November 1890.]³⁾

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das ätherische Oel der Pfeffermünze ist schon öfters untersucht worden; diese Untersuchungen jedoch berührten wenig die chemische Natur aller in diesem Oele enthaltenen Theile, sondern das Interesse war hauptsächlich auf den quantitativen Gehalt an Menthol, $C_{10}H_{20}O$, und die Erkennung etwaiger Beimischungen gerichtet. Von rein chemischem Standpunkte sind nur die sauerstoffhaltigen Verbindungen genügend untersucht worden, nämlich das Menthol und das Menthon, $C_{10}H_{18}O$; die Kohlenwasserstoffe aber, welche die niedrig siedenden Theile repräsentiren, sind fast gar nicht studirt worden, wie wir gleich

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 971.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2459.

³⁾ Journ. d. Russ. Physico-Chemischen Gesellschaft XXIII, pag. 26.

aus einem Ueberblicke über die diesen Gegenstand betreffende Literatur erfahren werden. Indessen bieten diese bei niedriger Temperatur siedenden Theile ein nicht geringeres Interesse, als die sauerstoffhaltigen Bestandtheile; da Menthol und Menthon als Derivate des Methylpropylnaphtens, $C_6H_{10} < \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}$, angesehen werden, ist die Annahme, dass in dem Oele ein dem Dekanaphten entsprechender Kohlenwasserstoff enthalten ist, nicht ohne Grund. Untersuchungen über diesen letzteren würden ein grosses Interesse bieten, da bis jetzt die Anwesenheit von Naphtenen in keinem Naturproducte (ausser in der Naphta) bekannt ist. Ausserdem war es von Interesse, das Terpen des Pfeffermünzöls näher zu untersuchen, da die Aussagen über dasselbe unklar waren und sich widersprachen.

Ogleich das Hauptziel unserer Arbeit die Untersuchung der Kohlenwasserstoffe im Pfeffermünzöle war, benutzten wir, da wir uns nun eines russischen Fabrikates bedienen, diese Gelegenheit, um gleichzeitig ein eingehendes Studium der Bestandtheile und Eigenschaften des russischen Oeles im Vergleich mit den ausländischen Sorten auszuführen.

Hier folgt eine Tabelle der physikalischen Eigenschaften verschiedener Sorten, derer es uns gelungen ist, im Handel habhaft zu werden.

| Pfeffermünzöl | Siedetemperatur | Spec. Gew. bei 15° | Drehungsvermögen α_D |
|--------------------------|-----------------|--------------------|-----------------------------|
| Deutsches | 160—232° | 0.910 | — 24.59° |
| Englisches | 160—220° | 0.901 | — 27.70° |
| Amerikanisches | 175—233° | 0.912 | — 30.2° |
| Russisches ¹⁾ | | | |
| aus frischem Kraut . . | 165—225° | 0.915 | — 17.13° |
| aus trockenem Kraut . | 165—225° | 0.912 | — 18.26° |

Noch viel mehr variirt die Zusammensetzung. So besteht z. B. das japanische Oel hauptsächlich aus Menthol, mit einer geringen Beimischung von Menthon, und enthält keine Kohlenwasserstoffe. Bei der fractionirten Destillation erhielt Moss²⁾ zwei Portionen: I. 206—210° und II. 210—218°. Aus der zweiten Portion wurde in grossen Mengen krystallisirtes Menthol ausgeschieden. Die Fraction 206—210° jedoch gab beim Abkühlen keine Krystalle mehr, und den Zahlen der Analyse von Bekett und Wright³⁾ gemäss vermuthet man in ihr die Gegenwart von Menthon.

¹⁾ Die Eigenschaften des russischen Oeles sind an einem Producte bestimmt worden, welches ausschliesslich für die gegenwärtige Arbeit im Gouvernement Kasan bestellt worden ist.

²⁾ Jahresberichte 1874, pag. 918.

³⁾ Journ. of the Chem. Soc. 1876, pag. 1.

Ausserdem fanden diese Forscher in dem hoch siedenden Theile 245—255° ein Condensationsproduct des Menthons, $C_{30}H_{50}O$. Diese Formel leiten sie aus der Analyse desselben ab und erklären seine Entstehung nach der Gleichung $3C_{10}H_{18}O - 2H_2O = C_{30}H_{50}O$.

Das englische Oel enthält nach Flückiger und Power ¹⁾ ausser Menthol zwei Terpene, bei 165—170° und bei 173—176° siedend, und noch Sesquiterpen Siedepunkt 250—257°. Die Gegenwart von Menthon wird geleugnet.

Moriya ²⁾ untersuchte das amerikanische Oel vom specifischen Gewicht 0.9165 mit einem Drehungsvermögen von -39.5° . Den Hauptbestandtheil bildete das Menthol. Nach Ausscheidung desselben wurde der flüssige Theil der fractionirten Destillation mit einem Deflegmator unterworfen und gab folgende Portionen: 1. 198—205° und 2. 206—210° und eine unbedeutende dritte 211—216°. Die letzte schied Menthol sogar bei starker Kühlung nicht mehr aus.

Nur die erste von den drei Portionen, 198—205°, wurde analysirt. Sie enthält:

Kohlenstoff 77.18 pCt. und Wasserstoff 12.40 pCt.

Aus diesen Zahlen zog Moriya die Schlussfolgerung, dass das Pfeffermünzöl aus Menthol und Menthon bestehe. Da aber das Menthon bei 206—208° siedet, ist es sehr wahrscheinlich, dass jenes Menthon noch Kohlenwasserstoffe enthielt.

Brühl ³⁾ fand einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, dem er die nicht glücklich gewählte Bezeichnung — Menthen gab. Seinen Eigenschaften zufolge nähert er sich den Pinenen, deshalb schreibt Brühl demselben eine doppelte Bindung zu, was der von ihm gefundenen Grösse der Molecularrefraction vollständig entspricht, die Siedetemperatur 173 bis 175° ist jedoch verschieden von der des Pinens. Brühl identificirt diesen Kohlenwasserstoff mit dem Lauren, Wallach aber zeigte, dass das Lauren eine Mischung von Pinen mit Cymol ist. Im italienischen Oele fand Schimmel ⁴⁾ kein Menthol, im russischen nur wenig.

Daraus ist zu ersehen, dass die chemische Natur der in dem Pfeffermünzöle enthaltenen Kohlenwasserstoffe beinahe gar nicht untersucht worden ist, und nur in seltenen Fällen sind die Analysenzahlen gegeben, welche dem Terpen entsprechen. Doch haben diese Angaben über die Zusammensetzung der verschiedenen Oelsorten für die Beurtheilung des Vorkommens und des quantitativen Verhältnisses verschiedener Bestandtheile im russischen Oele einen untergeordneten

¹⁾ Archiv. der Pharm. 1881, pag. 222.

²⁾ Journ. of the Chem. Soc. 1881, pag. 77.

³⁾ Diese Berichte XXI, 157.

⁴⁾ Ph. Centr. 30, pag. 241.

Werth, denn man weiss ja, wie sehr Klima, Bodenverhältnisse und die Kultur einer Pflanze die Zusammensetzung der aus ihr erhaltenen Producte beeinflussen.

Als Arbeitsmaterial diente uns ein Oel, welches aus dem Gouvernement Kasan uns zugeschiedt wurde. Das Pfeffermünzöl wird gewöhnlich durch Destillation der getrockneten Pflanzen mit Wasserdampf dargestellt, doch interessirte es uns, zu erforschen, ob ein Product aus frischen Pflanzen dieselben Eigenschaften besitzen werde. Wir vermutheten, dass in einem solchen vielleicht eine grössere Menge von Kohlenwasserstoffen enthalten sein werde, da dieselben noch nicht Zeit gehabt hätten, oxydirt zu werden oder bei dem Trocknen sich zu verflüchtigen. Daher wurde für uns auch Oel aus frischen Pflanzen präparirt. Anfangs wurden beide Oele zu drei Pfunden von jedem getrennt untersucht.

Beide Sorten wurden über calcinirtem Natriumsulfat getrocknet und erstarrten bei -13° ; nach Abdestilliren der Hälfte erstarrte der Rest bei -4° (beide Sorten).

Die ganze Menge des Oeles wurde nun zum ersten Male ohne Deflegmator fractionirt und folgende Portionen isolirt:

1) $195-205^{\circ}$, 2) $205-215^{\circ}$, 3) $215-225^{\circ}$.

Im Kolben blieb ein dicker brauner Rückstand.

Nach zweimaligem Fractioniren mit Deflegmator wurden dem Volumen nach erhalten:

| Temperatur | Aus getrockneten Pflanzen | Aus frischen Pflanzen |
|----------------------|---------------------------|-----------------------|
| 1) $165-190^{\circ}$ | 9.79 | 12.01 pCt. |
| 2) $190-200^{\circ}$ | 6.92 | 4.70 „ |
| 3) $200-204^{\circ}$ | 4.22 | 4.87 „ |
| 4) $204-207^{\circ}$ | 3.12 | 4.70 „ |
| 5) $207-210^{\circ}$ | 12.33 | 9.16 „ |
| 6) $210-214^{\circ}$ | 26.85 | 25.79 „ |
| 7) $214-217^{\circ}$ | 9.46 | 7.64 „ |
| 8) $217-225^{\circ}$ | 6.90 | 5.13 „ |
| Summa . . . | 79.48 | 74.00 pCt. |

Der nicht mehr übergelende, dickflüssige braune Rest wurde mit ebensolchen von früheren Destillationen vereint und mit Wasserdampf destillirt, wobei ein bedeutendes Quantum Oel überging, welches getrocknet fractionirt wurde, eine ganze Reihe Portionen gebend, welche den entsprechenden vorhergegangenen hinzugefügt wurden. Das Sieden fing bei ungefähr 207° an und hörte bei 225° auf. Die Destillation beider Sorten wurde unter möglichst gleichen Bedingungen ausgeführt. Aus dem Vergleiche der Siedetemperaturen des Oeles aus trockenen Pflanzen sowie aus frischen ist zu sehen, dass beide Sorten bei gleichen

Temperaturen zu sieden anfangen und aufhören. Auch die Mengen der correspondirenden Fractionen sind annähernd gleich, doch ist das Oel aus trockenem Kraut an sauerstoffhaltigen Portionen verhältnissmässig reicher; die weitere Behandlung geschah mit den vereinigten Portionen aus trockenem und aus frischem Kraut. Um eine möglichst grosse Ausbeute an Kohlenwasserstoff zu erzielen, wurde das Menthol aus den Fractionen 210—214° und 214—217° durch Ausfrieren und Absaugen der Flüssigkeit ausgeschieden. Nach wiederholtem Fractioniren richteten wir nun unsere Aufmerksamkeit hauptsächlich auf diejenigen Theile, welche unter 205° siedeten, und erhielten nach achtmaliger Destillation die Portionen: 1) 160—165° (sehr wenig), 2) 165—170°, 3) 170—175°, 4) 175—180°, 5) 200—205°. Letztere enthielt hauptsächlich rechtes Menthon, in den übrigen jedoch zeigte die Analyse einen nur geringen Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen. Deshalb wurden alle Fractionen (ausser 200—205°) einzeln mit metallischem Natrium an Rückflusskühlern sechs Stunden lang gekocht und gaben bei erneuertem Fractioniren die Theile: 1) 158—160°, 2) 160—163°, 3) 163—166°, 4) 166—169°, alle ziemlich gering, grösser jedoch sind die Portionen von 5) 169—172°, 6) 172—175°, 7) 175—178°. Die Fractionen bis 169° änderten sich etwas bei dem Kochen über Natrium, wurden deshalb zusammengegossen und 12 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren mit Natrium bis 200° erhitzt. Die Bräunung war gering und die Siedetemperaturen blieben unverändert. Das Fractioniren wurde solange wiederholt, bis eine jede einzelne Fraction ihre Siedetemperatur beibehielt. Schliesslich erhielten wir die Fractionen: 1) 158—160°, 2) 160—163°, 3) 163—165°, 4) 165—170°, 5) 170—173°, 6) 173—175°. Letztere bildete die Hauptfraction.

Ihr Geruch ist schwach terpeninartig. Das Rotationsvermögen (durchschnittlich von 6 Beobachtungen) bei 100 mm und $t^0 = 20^0$, $\alpha_D = -35.22$. Spec. Gewicht $d_4^0 = 0.8667$ und $d_4^{20} = 0.8571$. Folglich $[\alpha]_D = -41.09^0$.

Die Analysen gaben:

| | Gefunden | | Ber. für $C_{10}H_{16}$ |
|---|----------|-------|-------------------------|
| | I. | II. | |
| C | 87.56 | 87.89 | 88.23 pCt. |
| H | 11.83 | 11.76 | 11.77 „ |
| | <hr/> | <hr/> | <hr/> |
| | 99.39 | 99.65 | 100.00 pCt. |

Den physikalischen Eigenschaften zufolge nähert sich dieses Terpen dem Typus des Limonens; jedoch zeigt letzteres nach Wallach $[\alpha]_D = -105^0$. Am ähnlichsten ist unser Kohlenwasserstoff mit dem

Terpene von Kuriloff¹⁾ aus dem Tannenhharze; letzteres siedet bei 176.7°, besitzt ein spezifisches Rotationsvermögen von -47.5° und ein spezifisches Gewicht $d_{\frac{0}{4}} = 0.8667$ und $d_{\frac{20}{4}} = 0.8529$. Deshalb war es interessant, sein Verhalten zum Brom zu untersuchen. Die Darstellung des Bromids wurde nach Wallach's Methode²⁾ in Eisessig ausgeführt. Ueber Nacht schieden sich in der Kälte Krystalle des Bromids aus, welche, zweimal aus Essigäther und einmal aus gewöhnlichem Aether umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 102° zeigten, welcher dem des Limonentetrabromids entspricht. Dieses Bromid ist optisch activ, wie dasjenige des Limonens; in alkoholischer Lösung bei 200 mm, $t^{\circ} = 20^{\circ}$ durchschnittlich von 6 Beobachtungen ist das Rotationsvermögen = -1.16° . Daraus folgt für $[\alpha]_D = -18.71^{\circ}$.

Die Analyse ergab:

Gefunden: 70.12 pCt. Brom, 0.1426 g Substanz, 0.235 g Bromsilber; berechnet für $C_{10}H_{16}Br_4$ 70.19 pCt. Brom.

Das Dichlorhydrat, $C_{10}H_{16}2HCl$, wurde nach Flavitzky dargestellt, da nach Wallach's Methode sich keine Krystalle bildeten. Ganz trockene Salzsäure wurde in das trockene Terpen geleitet, welches sich in einem Probirglase befand und mit Eis und Salz gekühlt wurde. Die Flüssigkeit erstarrte schliesslich zu einer krystallisirten Masse, aus welcher es gelang, in der Kälte auf einem Thonteller vollständig weisse Krystalle auszuscheiden, die, aus Aether umkrystallisirt, bei 49.5—50.° schmolzen.

0.1252 g Substanz gaben 0.1712 Chlorsilber = 33.78 Chlor; berechnet für $C_{10}H_{16}2HCl = 33.98$ pCt. Chlor.

Dieses Chlorid ist optisch inactiv.

Sodann wurde das Nitrosylchlorid des Terpens dargestellt, welches nach sorgfältigem Auswaschen mit kaltem Wasser und darauf folgendem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzpunkt 103° zeigte. Dasselbe besitzt ein Rotationsvermögen (von 8 Beobachtungen durchschnittlich in Chloroformlösung) bei 100 mm. $t^{\circ} = 20^{\circ}$, $\alpha_D = -1.12^{\circ}$. Also $[\alpha]_D = -205.28^{\circ}$.

0.0832 g Substanz gaben 0.0576 g Chlorsilber = 17.30 pCt. Chlor; berechnet für $C_{10}H_{16}.NO.Cl = 17.59$ pCt. Chlor.

Darauf wurde das Nitrosylchlorid durch Kochen mit alkoholischem Kaliumhydroxyd bis zur vollständigen Lösung der Substanz in das Nitrosoterpen, $C_{10}H_{16}NO$, übergeführt; zu der klaren Lösung wurde Wasser hinzugefügt und das Nitrosoterpen mit Aether aufgenommen. Dasselbe schmolz bei 72°. Aus allen diesen Versuchen schliessen

¹⁾ Journ. d. Russ. Chem. Gesellschaft 21, pag 366.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 39.

wir, dass die Fraction 173—175° das linke Limonen enthält, da es alle seine charakteristischen Derivate giebt.

Fraction 170—173°.

Die Analyse ergab Folgendes:

| | Gefunden | Ber. für $C_{10}H_{16}$ |
|---|----------|-------------------------|
| C | 88.23 | 88.23 pCt. |
| H | 11.78 | 11.77 » |

Spec. Gewicht $D_4^0 = 0.8681$ und $D_4^{20} = 0.8536$; $[\alpha]_D = -30.64^\circ$.

Aus dieser Fraction wurde nach oben erwähnter Methode weniger Tetrabromid erhalten, es schmolz ebenfalls bei 49.5° .

Das Nitrosylchlorid und die Nitrosoverbindung erwiesen sich mit derjenigen der früher bearbeiteten Portion identisch. Daraus ist klar zu sehen, dass diese Portion gleichfalls Limonen enthält, mit einer kleinen Beimischung eines anderen Kohlenwasserstoffes, welcher keine ähnlichen Verbindungen liefert und das Drehungsvermögen herabdrückt.

Fraction 165—170°.

| | Gefunden | |
|---|----------|------------|
| | I. | II. |
| C | 87.62 | 87.75 pCt. |
| H | 11.94 | 11.95 » |

Diese Zahlen zeigen, dass in dieser Portion ein an Wasserstoff reicherer Kohlenwasserstoff enthalten ist. Spec. Gewicht $D_4^0 = 0.8684$ und $D_4^{20} = 0.8567$, $[\alpha]_D = -21.24^\circ$ (durchschnittlich von 8 Beobachtungen). Das Rotationsvermögen fährt fort abzunehmen.

Das Bromiren wurde ebenso wie früher ausgeführt; es zeigten sich bei langem Stehen keine Krystalle, sondern es schied sich ein Oel aus, welches sogar beim Hinzubringen eines kleinen Tetrabromidkrystalles nicht erstarrte. Dieses Oel wurde vom Eisessig durch Kaliumhydroxyd befreit und über Natriumsulfat getrocknet. Es ergab folgende Resultate:

I. 0.2858 g Substanz gaben 0.3534 g Bromsilber.

II. 0.2912 g Substanz gaben 0.3602 g Bromsilber.

| | Gefunden | | Ber. für $C_{10}H_{18}Br_2$ |
|----|----------|-------|-----------------------------|
| Br | 53.69 | 53.16 | 54.05 pCt. |

Diese Fraction gab kein Nitrosylchlorid.

Fraction 160—165°.

Auch hier weist die Analyse auf eine Beimischung eines an Wasserstoff reicheren Kohlenwasserstoffes hin.

| | | | |
|---|------------|---|------------|
| C | 87.50 pCt. | H | 12.28 pCt. |
|---|------------|---|------------|

Berechnet für eine Mischung von ungefähr 60 pCt. $C_{10}H_{18}$ und 40 pCt. $C_{10}H_{16}$: Kohlenstoff 87.46 pCt. und Wasserstoff 12.54 pCt.

Bei Sättigung dieser Fraction mit gasförmiger Salzsäure bei starker Abkühlung schieden sich sehr wenig Krystalle aus.

In der Meinung, dass wir es hier mit einem Monochlorhydrate des Menthens ($C_{10}H_{18}$) und einem Dichlorhydrate des Terpens¹⁾ zu thun hätten, unterwarfen wir das Product der fractionirten Destillation unter vermindertem Drucke, in der Absicht, das Dichlorhydrat hauptsächlich im Destillationsrückstande zurückzubehalten. Bei einem Druck von 100 mm fing die Flüssigkeit an bei 90° zu sieden, sodass es uns nur gelang, eine Fraction von grosser Ausdehnung zu erhalten. Es ging 1) etwas von 90° — 110° über, noch weniger 2) von 110 — 130° , der grösste 3) Theil destillirte bei 130 — 140° .

Nach der Destillation wurde, nachdem die erste und zweite Portion des Productes übergegangen waren, der Rest mit Schnee abgekühlt, um zu sehen, ob sich darin nicht etwas krystallinisches ausscheiden würde. Das war jedoch nicht der Fall. Die Fractionen 1) und 2) konnten des geringen Quantum wegen nicht untersucht werden, die dritte, welche Salzsäure enthielt und stark rauchte, wurde über Nacht mit einem Stückchen Aetzkali sich selbst überlassen und darauf über Chlorcalcium getrocknet. Sie stellte eine ölige Flüssigkeit von schwach gelber Färbung vor. Das Verbrennen des Chlorids mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_{19}Cl$.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{19}Cl$ | Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$ |
|----|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| C | 68.96 | 68.84 | 69.64 pCt. |
| H | 10.54 | 10.84 | 9.85 » |
| Cl | 19.98 | 20.27 | 20.51 » |

Somit enthielt weder dieser noch der von 165 — 170° siedende Theil ein Dichlorhydrat gebendes Terpen.

Die letzte, äusserst geringe Fraction 158 — 160° bot folgende Zusammensetzung:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{10}H_{18}$ | Berechnet für $C_{10}H_{16}$ |
|---|----------|-------|---------------------------------|---------------------------------|
| C | 87.04 | 87.04 | 86.95 | 88.23 pCt. |
| H | 12.44 | 12.67 | 13.05 | 11.77 » |

Es ist klar, dass wir es hier mit einem nicht vollständig reinen Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ zu thun haben. Es wurde wiederum nach oben erwähnter Art das Bromid dargestellt, welches folgende Zahlen gab:

0.1306 g Substanz gaben 0.1632 g Bromsilber = 53.29 pCt. Brom.

Berechnet für $C_{10}H_{18}Br_2$ = 54.06 pCt. Br. für $C_{10}H_{16}Br_2$ = 53.69 pCt. Br.

¹⁾ oder einem Dichlorhydrate des Terpens und des Dekanaphtens.

Obgleich das Vorhandensein von Menthen neben Menthol in Betracht der Verwandtschaft dieser beiden Körper natürlich erscheint, unterscheidet sich dennoch unser Kohlenwasserstoff von dem schon bekannten, bei 167—168 übergelenden Menthen, durch seine Siedetemperatur.

Näher steht er dem Dekanaphtylene von Markownikoff und Ogloblin mit der Siedetemperatur 155—160°.

Wir muthmaassen jedoch, dass hier ein Menthen, mit Beimischung einer geringen Menge eines niedrig siedenden Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ vorliegt, welcher das Bromid $C_{10}H_{16}Br_2$ giebt.

Die äusserst kleine Ausbeute an diesem Producte erlaubte uns nicht die beiden Körper durch Fractioniren von einander zu trennen; die Untersuchungen des vorausgehenden Destillats sprechen auch dafür, dass in demselben hauptsächlich Menthen enthalten ist.

In den niedrigsiedenden Fractionen des Oeles ist das Vorhandensein eines Dekanaphtens nicht zu constatiren. So sehen wir, dass, wenn auch kein Naphten $C_{10}H_{20}$ der Grenzreihe im Pfeffermünzöl gefunden worden ist, die Gegenwart eines Naphthylens $C_{10}H_{18}$ keinem Zweifel unterliegt. Soweit uns bekannt, ist das der erste Fall, dass ein derartiger Kohlenwasserstoff in einem ätherischen Oele gefunden wird.

Von dem Menthol des russischen Pfeffermünzöles kann man nur sagen, dass es sich durch nichts von dem bis jetzt bekannten Menthol aus anderen Menthaölsorten unterscheidet.

Untersuchung der Fractionen 200 bis 205° und 20 bis 210°. Auf Grund der Angaben in der Literatur über diesen Gegenstand konnte man die Anwesenheit von Menthon ($C_{10}H_{18}O$) in diesen Fractionen voraussetzen, was auch durch die weiteren Nachforschungen bestätigt wurde. Um das Menthon auszuscheiden, wurden diese Fractionen zahlreichen Destillationen mit einem Winsinger'schen Deflegmator unterworfen und die Destillate von 3 zu 3 Grad gesammelt. So wurden folgende Portionen erhalten:

1) 200—203°, 2) 203—206°, 3) 206—209° und 4) 209—212°; die letzte Fraction enthielt hauptsächlich Menthol.

Analyse der Fraction 206—209°:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{20}O$ | Berechnet für $C_{10}H_{18}O$ |
|---|----------|----------------------------------|----------------------------------|
| C | 78.06 | 76.92 | 77.92 pCt. |
| H | 12.06 | 12.82 | 11.69 » |

Die Anwesenheit des Menthons ist ausserdem durch die Darstellung des Menthoxims in Form eines dicken Oeles bestätigt worden. Das rechte Menthon, wie auch eine Mischung von rechtem und linkem gaben flüssiges Menthoxim.

Die saure Lösung dieses Oeles führt, mit schwefelsaurem Kupferoxyd gekocht, dasselbe in das Oxydul über, was auf das Vorhandensein von Hydroxylamin hinweist.

Bei dem ungefähr einstündigen Erwärmen der sauren Lösung auf dem Wasserbade, schied sich ein Oel aus, welches über Natriumsulfat getrocknet bei 206—208° siedete und bei der Analyse folgende Zahlen gab: Kohlenstoff 77.57 pCt. Wasserstoff 11.74 pCt. specifisches Gewicht $D_{0}^{20} = 0.8998$, $[\alpha]_{D} = + 8.04^{\circ}$.

Das Beckmann'sche Menthon aus Menthol siedet bei 208° (das rechte), bei 207° (das linke). Specifisches Gewicht 0.9000 (das rechte), 0.8960 (das linke). Specifisches Rotationsvermögen $- 28.46^{\circ}$ und $+ 28.14^{\circ}$. Es ist klar, dass wir hier eine Mischung beider Menthone, vorzüglich aber rechtes vor uns hatten. Da jedoch optisch isomere Menthone nach den Beobachtungen von Beckmann und Berkenheim leicht in einander übergehen, so kann man nicht positiv behaupten, dass beide im Pfeffermünzöl vertreten sind.

Resümiren wir alle erhaltenen Resultate, so können wir sagen, dass das russische Pfeffermünzöl zwischen 158 und 225° siedende Substanzen enthält. Der erhebliche Destillationsrückstand giebt nach der Destillation mit Wasserdämpfen ein Oel, das keine höher als 225° siedenden Producte enthält. Den Hauptbestandtheil des Pfeffermünzöles bilden gewöhnliches Menthol und Menthon. Der Umstand, dass das specifische Rotationsvermögen des Menthols 49.6° und dasjenige des reinen russischen Oeles ungefähr $- 20^{\circ}$ beträgt und dessen Complex von Kohlenwasserstoffen auch nicht unbedeutend nach links rotirt, lässt uns vermuthen, dass in dem Oele vorzüglich rechtes Menthon, welches das flüssige Mentoxim lieferte, enthalten ist. Eine quantitative Bestimmung des Menthols im Menthaöle, welche einen grossen Werth für den Handel hätte, ist unmöglich, da es sogar nach fractionirter Destillation nicht gelingt, das Menthol durch Ausfrieren vollständig auszuschneiden. Wir vermuthen, dass das Quantum an Kohlenwasserstoffen 17 pCt. des Volumens nicht übersteigt und dass diese hauptsächlich aus linkem Limonen, sehr wahrscheinlich gewöhnlichem Menthon und vermuthlich einer kleinen Beimischung von Pinen zusammengesetzt sind.

Das Menthylamin wurde zum ersten Male von Moriya¹⁾ durch Reduction der Nitroverbindung mit Zinn- und Schwefelsäure dargestellt. Das Nitroproduct wurde durch Einwirkung starker Salpetersäure auf Menthol erhalten, konnte aber seiner Explosibilität wegen nicht analysirt werden. Das Amin stellte ein bei 185—190° siedendes

¹⁾ Journ. of the Chem. Soc. 1881, 77.

Oel vor, welches sich an der Luft röthete. Auf diese Anzeichen beschränkten sich unsere Kenntnisse. Indessen würde eine nähere Bekanntschaft mit einem solchen Amine von grösstem Interesse sein, da bis zur heutigen Zeit nur wenige Amine der Polymethylene bekannt sind.

Beckmann sagt, dass es ihm nicht gelungen sei, Menthylamin durch Reduction des Mentoxims in kochendem Alkohol mit Natrium darzustellen.

Deshalb versuchten wir die Reduction des krystallinischen Mentoxims nach der von Goldschmidt¹⁾ empfohlenen Methode, durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zu bewerkstelligen. Unter diesen Bedingungen erhielten wir jedoch sehr wenig Amin, so dass 10 g Mentoxim, in zwei Portionen verarbeitet, eine für eine Analyse kaum genügende Quantität Chloroplatinat gaben. Bei dem zweiten Versuche wurde eine um dreimal grössere Menge Natriumamalgam, als Goldschmidt angiebt, angewandt, aber auch hier blieb der grösste Theil des Oxims unverändert.

Die Reduction mit metallischem Natrium gab im Gegentheil vollständig genügende Resultate. Wir bedienten uns dabei eines vollständig reinen, krystallinischen, nach Beckmann aus linkem Menthon dargestellten Oxims.

10 g Oxim wurden zuerst in 40 g 97 procentigem Alkohol gelöst und das Natrium, dreifach gegen die berechnete Menge, nach und nach in die kochende Lösung eingetragen. Wenn das Natriumalkoholat sich nicht mehr löst, so setzt man in kleinen Portionen noch Alkohol hinzu. Während des Verlaufes der Reaction war ein starker Amingeruch bemerkbar. Das Product der Reaction schied nach Verdünnen mit Wasser eine kleine Schicht Oel aus, welches bei der Hinzugabe von Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction verschwindet, wobei eine Ausscheidung von Mentoximkrystallen nicht bemerkt wurde. Um das durch die Spaltung des Oxims gebildete Menthon zu entfernen, wurde die Lösung mit Aether ausgeschüttelt; nach Verjagen desselben blieb ein Oel zurück, das sich als oximfreies Menthon erwies. Aus der wässrigen Lösung wurden Aether, Spiritus und ein Theil Wasser abgetrieben. Der Rückstand trübte sich nicht bei dem Erkalten, was wiederum auf die Abwesenheit des nicht flüchtigen Oxims hinweist. Nach Eindampfen der Lösung bis zur Krystallisation wurde überschüssiges Kaliumhydroxyd zugefügt und es bildete sich eine Aminschicht, welche mit Aether aufgenommen wurde. Der ätherische Auszug wurde über geschmolzenem Kaliumhydroxyd getrocknet, der Aether verjagt und nach nochmaligem Trocknen der Destillation unterworfen. Fast alles ging bei 204° über (752 mm Druck, Thermometer ganz im Dampfe). Es wurden 4 g reinen Productes erhalten.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3232.

Das Menthylamin ist eine vollkommen farblose Flüssigkeit mit starkem an das Conin erinnerndem Geruche. Während zwei Wochen langen Aufbewahrens in einem Kölbchen änderte sich die Farbe nicht. An der Luft absorbiert es begierig Kohlensäure und geht in das krystallinische Salz über. Menthylamin ist merklich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich. Sein specifisches Gewicht ist $D_{4}^{0} = 0.8685$. Das Drehungsvermögen wurde in alkoholischer Lösung bestimmt. Durchschnittlich von 6 Beobachtungen $[\alpha]_{D} = -33.6^{\circ}$. Die Analyse gab:

0.2670 g Substanz gaben Kohlensäure.

0.2670 g Substanz gaben Wasserstoff.

| | Gefunden | | Berechnet |
|---|----------|-------|------------|
| C | 0.7557 | 77.20 | 77.42 pCt. |
| H | 0.2368 | 13.60 | 13.55 » |

Mit verdünnter Salzsäure wurde nach Eindampfen ein weisses krystallinisches Salz erhalten, das in kaltem Wasser löslich ist und aus einer heissen Lösung in Form langer dünner Nadeln sich ausscheidet. Das trockne Salz verändert sich beim Erhitzen bis 205° nicht, beim weiteren Erhitzen färbt es sich braun. Mit Platinchlorid wurde das Doppelsalz gewonnen, welches in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem leicht löslich ist und aus demselben in schönen goldfarbenen Krystallblättchen ausgeschieden werden kann.

0.2058 g Substanz gaben 0.555 Platin = 26.95 pCt. Platin; berechnet für $(C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HCl)_2$ Platinchlorid = 27.08 pCt. Platin.

Im Anschlusse an diese Untersuchung hat Hr. Negoworoff unternommen, diese Reductionsmethode auf das rechte Menthoxim anzuwenden, um es in das correspondirende Amin überzuführen, und wir theilen in Folgendem die Resultate dieser Versuche mit.

Das rechte Menthon, dargestellt nach der Methode, die in der Arbeit des Hrn. Beckmann angegeben ist, mit einem specifischen Rotationsvermögen von $+21.6^{\circ}$ wurde durch Einwirkung von Hydroxylamin und doppelkohlenurem Natrium in alkoholischer Lösung ins Oxim übergeführt. Das so dargestellte Oxim zeigte $\alpha = -1.51^{\circ}$ bei 100 mm langer Röhre. Die Rotationsbestimmungen wurden in alkoholischer Lösung von der Concentration 1 : 5 bestimmt. Das specifische Gewicht der Lösung war = 0.8199, woraus $[\alpha]_{D} = -9.21^{\circ}$.

45 g Menthon gaben ungefähr 30 g Oxim, von welchen $17\frac{1}{2}$ g in zwei Portionen zur Reduction in das entsprechende Menthylamin benutzt wurden. An rohem Amin wurden 7 g erhalten, was 40 pCt. der theoretischen Ausbeute repräsentirt.

Aus ihnen wurden ungefähr 4 g reinen Productes erhalten, mit dem Siedepunkt 206—207° (corrigirt bei 747.22 mm Druck, Thermometer ganz im Dampfe). Es besitzt das Aussehen und den Geruch des Amins von Andreeff. 0.539 g wurden in 5 ccm 99procent. Alkohols gelöst, um das Drehungsvermögen zu bestimmen. Bei 50 mm langer Röhre $\alpha = -0.5^\circ$. Nach der Formel $[\alpha]_D = \frac{\alpha \cdot v}{l \cdot p}$, wo v das Volumen der Lösung, p das Gewicht der gelösten Substanz bezeichnen, $[\alpha]_D = -9.26^\circ$. Die Bestimmung des specifischen Gewichts gab: $D_{20}^0 = 0.8749$ und $D_{20}^{20} = 0.8560$.

Der Luft ausgesetzt absorbirt das Amin begierig Kohlensäure und bildet ein festes kohlensaures Salz. Das Chlorwasserstoffsalz krystallisirt aus einer heissen wässrigen Lösung in verlängerten Platten mit parallelen Auslöschungen, scheinbar dem rhombischen System angehörend. Platinchlorid scheidet aus der wässrigen Lösung des Chlorwasserstoffsalzes des Amins einen flockigen, jedoch mit krystallinischer Structur versehenen Niederschlag des Chloroplatinats aus, welches leicht in Alkohol und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser löslich ist; in Aether ist es ganz unlöslich. Aus heissem Wasser scheidet sich das Chloroplatinat in seidenartigen gelben Nadeln aus.

0.1399 g Substanz gaben 0.0377 Platin = 26.95 pCt.; berechnet für $(C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HCl)_2$ Platinchlorid — Platin = 27.03 pCt.

Bestimmungen des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs des Amins wurden nicht vorgenommen, da das Entstehen desselben aus Menthoxim genügend für die Formel $C_{10}H_{19}NH_2$ bürgt, was auch durch die Analyse des Chloroplatinats bestätigt wurde.

Nach diesen wenigen Versuchen scheinen zwischen diesen beiden Menthylaminen ähnliche Isomerieverhältnisse wie bei den Menthonen obzuwalten. Ein genaueres Studium der optischen Eigenschaften der Menthonderivate wird jedenfalls bestimmte Anhaltspunkte über die Art der Isomerie der Amine geben. Ein besonderes Interesse würden in dieser Hinsicht die weinsauren Salze des Menthylamins bieten und auch die Menthole, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Menthylamin sich bilden werden.

Das Menthylamin aus dem linken Menthon scheint seinem Drehungsvermögen nach das linke Isomere zu sein, während das Menthylamin aus dem rechten Menthon wahrscheinlich ein Gemenge des linken und des rechten vorstellt, welches letztere in reinem Zustande noch nicht isolirt worden ist.

Diese Untersuchung ist auf Veranlassung des Hrn. Markownikoff unternommen und unter dessen Leitung ausgeführt worden. Es ist uns eine angenehme Pflicht, demselben hiermit unseren Dank auszusprechen.

Neuerdings hat Wallach auf andere Weise Menthylamin erhalten und beschreibt dasselbe als erstes Amin mit einem vollständig hydrogenisirten Kohlenstoffringe. Indessen sind ausser den oben beschriebenen Aminen, die bereits vor einem Jahr in der chemischen Literatur ihren Platz gefunden haben, noch Suberouylamin von Markownikoff, Nononaphtenamin von Konowaloff und Heptonaphthenamin von Aschan bekannt.

Die Untersuchung über das Amin wird fortgesetzt, wobei hauptsächlich die Rückverwandlung des Menthylamins in das Menthol in Aussicht genommen ist.

94. Franz Freyer und Victor Meyer: Ueber den Siedepunkt des Chlorzinks und Bromzinks und die Entzündungstemperatur des Knallgases.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Einleitung. Rückblick auf frühere Untersuchungen.

In den beiden ausführlichen Abhandlungen, welche der eine von uns gemeinschaftlich mit A. Krause und P. Askenasy unter dem Titel: »Untersuchungen über die langsame Verbrennung von Gasgemischen« in Liebigs Annalen¹⁾ veröffentlicht, ist eine Anzahl von Thatsachen mitgetheilt, welche für die Untersuchung der Reaktionsverhältnisse von Gasgemischen von allgemeinerer Bedeutung sind und auf welche wir in dieser und späteren Publicationen wohl häufig werden Bezug nehmen müssen. Es möge daher gestattet sein, ehe wir im Folgenden unsere neuen Beobachtungen mittheilen, einige der früher erhaltenen Resultate hier kurz zusammenzufassen:

I. Die Angabe von Mallard und Le Chatelier²⁾, dass Knallgas bei einer Temperatur, die zwischen 500 und 600° liegt, explodirt, ist nur richtig, wenn das Knallgas sich in hermetisch verschlossenen Gefässen befindet. Knallgas, welches eine in kochendem Zinnchlorür erhitzte, kirschroth glühende Röhre (606°) langsam durchstreicht, explodirt weder, noch erzeugt es erhebliche Mengen von Wasser; nur

¹⁾ Krause und V. Meyer, Liebigs Annalen 264, 85; die zweite Abhandlung von P. Askenasy und V. Meyer befindet sich seit längerer Zeit bei der Redaction der Annalen.

²⁾ Annales des Mines, 1833, T. IV, 274.