

492. O. Wallach und M. Kuthe: Ueber Menthylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 9. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor einiger Zeit ist mitgetheilt worden¹⁾, dass durch Erhitzen von Menthon mit Ammoniumformiat und Verseifung der dabei entstehenden Formylverbindung Menthylamin gewonnen werden kann. Veranlasst durch diese Mittheilung, haben Andres und Andreef²⁾ darauf hingewiesen, dass sie bereits früher durch Reduccion von Menthonoxim zu einem Menthylamin gelangt sind. Eine etwas versteckte diesbezügliche Notiz in einem Referat in den »Berichten« war leider übersehen worden. Die Priorität der Darstellung eines Menthylamins gehört also unzweifelhaft den genannten russischen Chemikern³⁾. Wenn der Gegenstand trotzdem von uns eingehender verfolgt worden ist, so geschah es aus folgenden Gründen. Einerseits war für die Fortführung der Versuche, welche im hiesigen Laboratorium über die Darstellung analoger Basen durch Einwirkung von Ammoniumformiat auf Ketone im Gang sind, die Kenntniss vom Verhalten des Menthons gegen jenes Reagens und namentlich auch die Kenntniss der Eigenschaften des Menthylamins eine unerlässliche Bedingung. Es bedarf nur des Hinweises darauf, dass ebenso wie das Carvol, $C_{10}H_{14}O$, unter entsprechenden Bedingungen direct in Hydrocarvylamin, $C_{10}H_{17}NH_2$, übergeht⁴⁾ eine der neuerdings entdeckten, mit dem Campher isomeren Verbindungen, $C_{10}H_{16}O$, direct $C_{10}H_{19}NH_2$, d. h. Menthylamin geben könnte⁵⁾. Ferner war aber, schon ehe die erwähnte Abhandlung von Andres und Andreef in diesen Berichten erschien, auch hier Menthylamin durch directe Reduccion aus Links-Menthonoxim dargestellt und die Ueberzeugung gewonnen worden, dass die durch Reduccion des Links-Menthonoxims einerseits und durch Umsetzung von Links-Menthon mit Ammoniumformiat andererseits entstehenden Basen in ihren Eigenschaften völlig verschieden seien.⁶⁾

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3992.

²⁾ ebenda XXV, 619.

³⁾ Dieselben führen beiläufig einige Basen auf, welche früher als Menthylamin bekannt waren und die man von einem vollständig hydrirten Benzolring ableiten kann. Ich möchte nicht versäumen darauf hinzuweisen, dass ein vollständig hydrirtes Diamin mit ringförmiger Bindung auch seit längerer Zeit bekannt ist, nämlich das von Baeyer und Noyes (diese Berichte XXII, 2171) dargestellte *p*-Diamidohexamethylen. W.

⁴⁾ Diese Berichte XXIIV, 3987.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 272, 110 und 125.

⁶⁾ Nachr. d. Königl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen vom 5. März 1877, S. 217, 233.

Die Siedepunkte der freien Basen zeigen allerdings keine wesentlichen Verschiedenheiten. Dagegen weichen die Eigenschaften aller bisher untersuchten Derivate ganz erheblich von einander ab. Die meist gut krystallisirten Verbindungen zeigen je nach ihrer Herkunft verschiedene Krystallform und namentlich ganz wesentlich verschiedene Schmelzpunkte, wie ein Blick auf die folgende Tabelle erkennen lässt:

Menthylamin-Derivate,
dargestellt aus Base, gewonnen aus:

| | Links-Menthonoxim durch Reduction | Links-Menthon und Ammoniumformiat. |
|--|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Chlorhydrat $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HCl$ | bei 280° noch nicht geschmolzen | Schmp. 189° |
| Formyl-Menthylamin $C_{10}H_{19}NH \cdot COH$ | Schmp. 102° | » 117—118° |
| Acetyl-Menthylamin $C_{10}H_{19}NH \cdot COCH_3$ | » 144° | » 168° |
| Propionyl-Menthylamin $C_{10}H_{19}NH \cdot COC_2H_5$ | » 89° | » 151° |
| Butyryl-Menthylamin $C_{10}H_{19}NH \cdot COC_3H_7$ | » 76—77° | » 106° |
| Phenyl-Methylsulfo- harnstoff $CS_2NHC_6H_5$ $NHC_{10}H_{19}$ | » 135° | » 178—179° |

Die weitere Untersuchung lehrte, dass die aus dem Links-Oxim gewonnene Base und ihre sämtlichen Derivate Linksdrehung, die Hauptmenge der aus dem Links-Menthon durch die Formylverbindung gewonnenen Base und ihre Derivate Rechtsdrehung zeigten. Weiter ergab sich, dass die Intensität der Drehung bei den ganz reinen correspondirenden Derivaten verschieden ist und dass die isomeren Körper mit entgegengesetztem Drehungsvermögen nicht im Stande sind, sich zu neuen, inactiven Verbindungen zu vereinigen. Ein Gemisch z. B. der ganz besonders schön krystallisirenden Rechts- und Links-Formyl-Menthylamine lässt sich durch Umkrystallisiren aus Lösungsmitteln trennen. Die meist höher schmelzenden Rechts-Verbindungen erwiesen sich fast durchgehend schwerer löslich als die Linksverbindungen.

Nähere Mittheilungen darüber und über die zur Gewinnung von ganz reinem Rechts-Menthylamin aus Links-Menthon und Ammoniumformiat einzuschlagende Methode sollen einer ausführlicheren Abhandlung vorbehalten bleiben. Dasselbe gilt für die quantitativen optischen Bestimmungen, welche augenblicklich durch Hrn. A. Binz

ausgeführt werden. Das hier vorliegende, zwei vergleichbare Reihen umfassende Beobachtungsmaterial ist wohl geeignet, um unsere Kenntnisse zu erweitern bezüglich der Aenderung der Rotationsstärke von Substanzen, welche im Verhältniss der Homologie zu einander stehen.

Nachdem die abweichenden Eigenschaften der Rechts- und Links-Menthylamin-Derivate genau festgestellt waren, hat sich nachweisen lassen, dass aus Links-Menthon und Ammoniumformiat nicht ausschliesslich Rechts-Menthylamin entsteht, sondern auch immer etwas Links-Menthylamin und zwar ist letzteres identisch mit dem aus dem Oxim erhältlichen.

Es ist jedenfalls bemerkenswerth, dass Links-Menthon zum grossen Theil in eine rechtsdrehende Verbindung übergeht, unter Bedingungen, welche, wie der Versuch ja zeigt, die Bildung einer linksdrehenden erlauben. Man hätte eher erwarten sollen, dass bei der zur Anwendung gelangenden hohen Reactionstemperatur eine inactive Substanz entstehen würde. Die Temperatur scheint indess bei dem Inversionsvorgang keine wesentliche Rolle zu spielen. Wenigstens ist es bisher nicht gelungen, das Links-Formylmenthylamin (Schmp. 102°) bei der trockenen Destillation und selbst bei längerem Erhitzen auf diejenige Temperatur, bei welcher sich Links-Menthon mit Ammoniumformiat zu Rechts-Menthylamin umsetzt, in das bei 117—118° schmelzende Rechts-Formylmenthylamin überzuführen. Offenbar sind für die Umwandlung also nur chemische Einflüsse maassgebend, wie Aehnliches von Beckmann bezüglich der Invertirung von Menthon durch Schwefelsäure nachgewiesen worden ist.¹⁾

Die oben kurz beschriebenen Menthon-Derivate haben nun im Vergleich zu den von Beckmann untersuchten den Vorzug, dass sie in beiden Reihen gut krystallisiren. Daher liess sich die Thatsache ganz sicherstellen, dass die in entgegengesetztem Sinne drehenden, correspondirenden Menthon-Derivate in reinem Zustande das Licht ungleich stark ablenken und dass die Bildung inactiver Modificationen durch den inneren Bau der Moleküle sehr erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht wird.

In Rücksicht auf die hier in Betracht kommenden, für die Stereochemie so sehr interessanten Fragen²⁾ soll jetzt festgestellt werden, wie Rechts-Menthon sich beim Erhitzen mit Ammoniumformiat verhält. Es fragt sich ferner, ob die durch Reduction aus Rechts-Menthonoxim inzwischen erhaltene Base³⁾ identisch mit der oben be-

¹⁾ Ann. d. Chem. 250, 323.

²⁾ Auf diesen auch schon von Beckmann behandelten Punkt (l. c. S. 360) einzugehen, wird erst nach Abschluss der Arbeit am Platz sein.

³⁾ Vergl. die Arbeit von Andres und Andreef, l. c. S. 621.

schriebenen rechtsdrehenden sein wird, oder ob mehr als zwei Menthylamine darstellbar sind.

Dass den beiden jetzt bekannten, so verschiedenen Menthylaminen auch zwei Menthole von ganz verschiedenen Eigenschaften entsprechen müssen, liegt auf der Hand. Da wir aber durch freundliche Privatmittheilung des Hrn. Prof. Markownikoff davon unterrichtet sind, dass im Moscauer Laboratorium die Umwandlung von Menthylamin in ein flüssiges Menthol angestrebt wird, stehen wir von Versuchen nach dieser Richtung selbstverständlich ab, da uns nichts ferner liegt, als den dortigen Arbeiten vorgreifen zu wollen. Uebrigens ist auf synthetischem Wege auch schon A. Berckenheim ¹⁾ gelegentlich seiner trefflichen Arbeiten über Menthol zu einem flüssigen Isomeren dieses Körpers gelangt.

493. Julius Troeger: Notiz über Meta- und Paraldehyd.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 10. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Ein vor ca. 10 Jahren von der Firma Kahlbaum-Berlin bezogenes reines Präparat von Metaldehyd, das seit Jahren mir als tadellos in der Erinnerung steht, zeigte vor kurzem eine auffallende Veränderung, indem ein beträchtlicher Antheil des ursprünglich festen, krystallinischen Körpers durch eine Flüssigkeit ersetzt war. Die nähere Untersuchung ergab, dass der flüssige Theil des Präparates, eine geringe Menge von Acetaldehyd abgerechnet, im Wesentlichen aus Paraldehyd bestand.

Der durch fractionirte Destillation von Acetaldehyd befreite Paraldehyd ging glatt bei 123° (soll 125°) über, besass bei 15° das spezifische Gewicht 0.990 (soll 0.987), erstarrte in einem Kältegemisch und lieferte bei einer Moleculargewichtsbestimmung, welche mit Hilfe des Eijkmann'schen Apparates unter Anwendung von Phenol als Lösungsmittel ausgeführt wurde, den Werth $M = 140$, während sich für den Paraldehyd $M = 132$ berechnet.

Dass der feste Rückstand noch unveränderter Metaldehyd war, konnte nicht allein durch gewisse Identitätsproben, sondern auch durch eine Moleculargewichtsbestimmung nach obiger Methode er-

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Göttingen 1892, S. 18.