

metrischen Ellipsoïds finden wird. Mit zunehmender Wärmetönung entsteht daher eine polare Anordnung der Atome innerhalb des krystallisirenden Moleküls in der Art, dass dadurch ein Uebergang aus dem Krystallsystem vollkommenerer Symmetrie zu einer weniger symmetrischen Krystallform hervorgerufen wird.*

Diese Aenderung der Symmetrieverhältnisse beschränkt sich daher nicht auf das Verhältniss zwischen wasserfreien und wasserhaltigen Salzen derselben Verbindung, sondern sie erstreckt sich auch auf die wasserfreien dimorphen Gestalten derselben Verbindung und liegen auch, wie ich dies a. a. O. ausgeführt habe, die morphotropischen Erscheinungen in deren Bereich, eine Sache, welche Rinne (dessen Untersuchungen am Apophyllit in dem Aufsatz von Surawicz erwähnt werden) nur ahnungsweise gestreift hat.

361. Adolf Baeyer und O. Manasse:

Ueber die Einwirkung von Nitroschlorid auf Menthon.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Nachdem Claisen und Manasse den Campher in ein Isonitrosoketon verwandelt und aus letzterem das Campherchinon dargestellt hatten, lag es nahe, auch das Menthon einer analogen Behandlung zu unterwerfen. Die Aussicht, auf diesem Wege zu dem dem Campherchinon entsprechenden Orthodiketon des Menthons zu gelangen, welches für die Ortsbestimmungen in der Terpenreihe von grösstem Werthe sein musste, veranlasste uns, diese Untersuchung mit Einwilligung des Hrn. Professor Claisen gemeinschaftlich zu unternehmen.

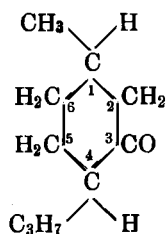
Claisen und Manasse haben in einer Reihe von Abhandlungen¹⁾ gezeigt, dass sich Ketone durch Amylnitrit bei Gegenwart von Salzsäure oder Natriumalkoholat in Orthoisnitrosoketone verwandeln lassen. Sie geben an, dass es von der Natur des Ketons abhängig ist, welches Verfahren den Vorzug verdient; für das Acetophenon, das Mesityloxyd und den Campher hat sich die Anwendung von Natriumalkoholat vortheilhafter erwiesen, die Isonitrosoderivate des Acetons, des Diäthylketons und des Benzalacetons konnten dagegen

¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 71 und 95. (Letzte Mittheilung.)

nur mit Hilfe von Salzsäure in befriedigender Ausbeute gewonnen werden.

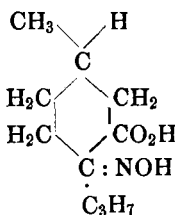
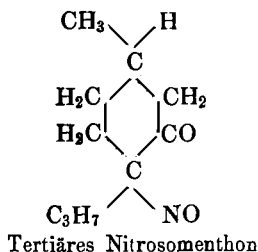
Unsere Versuche, ein Orthonitrosoketon des Menthons nach einem der beiden Verfahren darzustellen, schlugen gänzlich fehl, führten indessen zu einer Sprengung des Menthonringes, welche wegen der wunderbaren Leichtigkeit, mit der sie sich vollzieht, höchste Beachtung verdient. Mit Natrium oder Natriumalkoholat bei Gegenwart von Amylnitrit konnten wir keine fassbaren Producte erhalten. Als wir dagegen Salzsäure und Amylnitrit auf das Menthon einwirken liessen, wurde ein tertiäres Wasserstoffatom durch die Nitrosogruppe ersetzt, während gleichzeitig, und zwar der Hauptmenge nach, eine Sprengung des Ringes unter Wasseraufnahme stattfand.

Der Mechanismus dieses Vorganges ist leicht zu verstehen. Betrachtet man die Formel des Menthons,

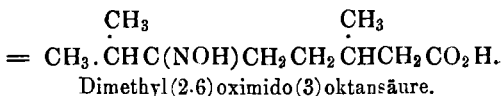


so erscheinen zwei Gruppen von Wasserstoffatomen durch die Nachbarschaft der Ketongruppe gelockert, nämlich erstens die beiden secundären Wasserstoffatome des Kohlenstoffatoms 2) und zweitens das tertiäre Wasserstoffatom des Kohlenstoffatoms 4).

Die Möglichkeit, zu einem Isonitrosoketon zu gelangen, würde darauf beruhen, dass die secundären Wasserstoffatome leichter ersetzbar sind als das tertiäre. In Wirklichkeit ist aber das Umgekehrte der Fall, was offenbar der Wirkung der Isopropylgruppe zuzuschreiben ist, und es bildet sich das tertiäre Nitrosomenthon, in welchem das Wasserstoff 4) substituiert ist. Das Nitrosomenthon bleibt indessen nur zum kleinsten Theil intact, die Hauptmenge erleidet sofort unter Wasseraufnahme eine Sprengung, indem sich das Kohlenstoffatom 3) von dem quartär gebundenen Kohlenstoffatom 4) löst, eine Erscheinung, welche mit den bei der Sprengung des Pinens und ähnlicher Substanzen beobachteten Thatsachen im besten Einklang steht, da die Sprengung des Ringes auch in diesen Fällen an einem Kohlenstoffatom stattfindet, das wir nach dem Stande unserer Kenntnisse für quartär gebunden halten müssen. Es entsteht so aus dem Nitrosomenthon eine Oximidocarbonsäure. Folgende Formeln werden diese Verhältnisse verdeutlichen:



Product der Sprengung.



Experimentelles.

In Anwendung kamen 100 g Menthon, 76 g Amylnitrit und 50 g concentrirte Salzsäure. Das Menthon wurde mit der Hälfte der Salzsäure in einem Kältegemisch abgekühlt und das Amylnitrit unter fortwährendem Umrühren tropfenweise zugesetzt, so dass die Operation etwa 4 Stunden in Anspruch nahm. Die zweite Hälfte der Salzsäure setzte man nach 2 Stunden hinzu. Die dickliche, mit Krystallnadeln durchsetzte Masse wurde darauf mit Eis durchgeschüttelt und mit verdünnter Natronlauge im Ueberschuss behandelt. In letzterer löst sich eine Säure auf, die zugleich basischen Charakter besitzt und leicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Gereinigt wurde sie durch Auflösen in wenig Alkohol und Ausspritzen mit Wasser.

Dimethyl-(2,6)-oximido-(3)-oktansäure.

Diese Säure ist in Alkohol und Aether leicht löslich, ebenfalls ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, aus welchem sie umkrystallisirt werden kann. Alkalien und Säuren lösen sie leicht, Aether nimmt sie indessen nur aus der sauren Lösung auf.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{NOH})\text{O}_2$.

Procente: C 59.7, H 9.45.

Gef. » » 59.7, » 9.53.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie sofort in Hydroxylamin und eine ölige Säure verwandelt, welche das Verhalten einer Ketonsäure zeigt. Letztere ist unzweifelhaft die Oxymethylsäure von Arth¹⁾, welche Heinrich Mehrländer²⁾ durch Oxydation des

¹⁾ Ann. chim. phys. 1886, VII, 433.

²⁾ Heinrich Mehrländer, Leipziger Inaugural-Dissert.: »Beiträge zur Kenntniss des Menthol« Breslau 1887 (Dr. Ernst Beckmann).

Menthols mit Chromsäure erhalten und genauer studirt hat. Demnach ist die Oximidosäure identisch mit dem Product, welches letzterer aus der Oxymenthylsäure durch Behandlung mit Hydroxylamin erhalten und als Menthoximsäure beschrieben hat. Mehrländer giebt den Schmelzpunkt 96.5° an, wir fanden denselben bei 98.5° . Die Ausbeute betrug nach unserm Verfahren ca. 60 pCt. an Oximidosäure von dem angewandten Menthon.

Tertiäres Nitrosomenthon.

Das bei der Behandlung mit Natronlauge ungelöst bleibende Oel enthält Krystallnadeln, welche abfiltrirt und aus Aether umkrystallisirt wurden. Die so erhaltenen glänzenden Nadeln schmelzen bei 112.5° unter Zersetzung und besitzen die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}(NO)O$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_2$.

Procente;	C 65.57,	H 9.29,	N 7.65,
Gef.	»	» 65.35,	» 9.37, » 7.89.

Bei Temperaturen unter 50° lässt sich der Körper auch aus Alkohol, Benzol und Toluol umkrystallisiren. Erhitzt man höher, so färben sich die Lösungen durch Zersetzung der Substanz erst blau und dann grün. Hierbei tritt der Geruch nach Menthon auf, und es lassen sich Oxyde des Stickstoffs nachweisen. In Alkalien und Säuren ist der Körper unlöslich. Die Ausbeute betrug 8 pCt. des Menthons.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

362. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Siebente¹⁾ vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Ueber die Terpenone der Carvongruppe.

Die folgenden Versuche sind in der Absicht unternommen worden, die Ortsbestimmung in der Carvonreihe²⁾ zu erleichtern, welche schliesslich dazu dienen sollte, die in der fünften Abhandlung aufgestellte Formel für das Limonen zu controlliren. Nun ist es mir wegen des grossen Umfanges dieses Gebietes zwar noch nicht möglich gewesen, die Ortsbestimmungen in der Terpenon-(Dihydrocarvon) und in der Terpadienon-(Carvon)-Gruppe zu einem Abschluss zu bringen,

¹⁾ Die sechs ersten Abhandlungen: Diese Berichte 26, 820, 2267, 2558. 2861: 27, 436, 810.

²⁾ Carvon gleich Carvol nach Wallach's Vorschlag.