

II. Nitrosomenthon  $m = (C_{10}H_{17}NO_2)_2 = 366$ .

Lösungsmittel g	Substanz g	p	c <sup>0</sup>	m
17.13	0.1407	0.8214	0.113	356.2
	0.2959	1.7274	0.250	338.6
	0.4628	2.7016	0.409	323.7
III. Nitrosocarvon $m = (C_{10}H_{15}NO_2)_2 = 362$ .				
19.50	0.0564	0.2892	0.045	315.0
	0.1538	0.7887	0.123	314.2
	0.2891	1.4826	0.230	315.9
	0.3995	2.0488	0.314	319.7
IV. d-Limonennitrosochlorid ( $\alpha$ - u. $\beta$ -) $m = (C_{10}H_{16}NOCl)_2 = 403$ .				
19.68	0.0539	0.2739	0.046	291.7
	0.1081	0.5493	0.090	299.1
	0.1692	0.8597	0.129	326.6
	0.2420	1.2297	0.179	336.6
V. Blaues Terpeneolacetatnitrosochlorid $m = (C_{12}H_{20}NO_3Cl) = 261.5$ .				
17.29	0.0670	0.3875	0.088	215.8
	0.1923	1.1122	0.242	225.2
	0.3629	2.0990	0.443	232.2
	0.5398	3.1221	0.646	236.8

## 142. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Zehnte vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eing. am 29. März).

## Adolf Baeyer und Ferdinand Henrich: Beiträge zur Geschichte des Pulegons.

Im Folgenden sind einige Beobachtungen beschrieben, welche als Ergänzung der schönen und ausführlichen Untersuchungen von Beckmann und Pleissner<sup>1)</sup> über das Pulegon betrachtet werden mögen. Diese Autoren geben pag. 5 an, dass sich das Pulegon nicht mit Bisulfit verbindet. Verfährt man indessen ähnlich wie Semmler es beim Tanaceton vorgeschrieben, so erhält man eine Bisulfitverbindung. 100 ccm Oleum Pulegii werden mit 200 ccm Bisulfitlösung und 50 bis 60 ccm Alkohol hingestellt. Nach 2—3 Tagen beginnt die Abscheidung von Krystallen, welche durch Umschütteln beschleunigt wird, und nach 10 Tagen so weit vorgeschritten ist, dass die ganze Masse zu einem Krystallkuchen erstarrt. Die nach dem Absaugen mit Alkohol und Aether gewaschenen Krystalle bilden lange verfilzte

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 262, 1.

Nadeln, die von Soda nur schwierig angegriffen werden. Man wendet daher zur Isolirung des Pulegons am besten Kalilauge an, äthert nach dem Erwärmen damit aus und destillirt im Vacuum. Das so gewonnene reine Pulegon siedete bei 15 mm Druck bei 100—101°.

Die alkoholische Waschflüssigkeit lieferte neue Mengen der Bisulfitverbindung. Als nach zweimaliger Behandlung nicht mehr Krystalle abgeschieden wurden, unterwarfen wir das zurückbleibende bräunliche Oel der Destillation im Vacuum.

Es ging bei 20 mm Druck zwischen 81 und 104° über und wurde zum grossen Theil von Permanganat zersetzt. Das unangegriffen gebliebene Oel lieferte ein flüssiges Oxim, dagegen ein bei 178—182° schmelzendes Semicarbazid und kann möglicher Weise ein Menthon sein.

Das Oleum Pulegii besteht daher zum grössten Theil aus reinem Pulegon. Das aus der Bisulfitverbindung abgeschiedene Oel zeigte eine optische Drehung  $(\alpha)_D = +22,94$ , während Beckmann und Pleissner  $(\alpha)^P = +22,89$  angeben. Dieselben haben daher durch fractionirte Destillation ein Product erhalten, das mit dem durch die Bisulfitverbindung gereinigten so gut wie identisch war.

#### Pulegonsemicarbazid.

Bei Anwendung concentrirter Lösungen scheidet sich das Semicarbazid schon nach 3 Stunden in derben Prismen vom Schmelzpunkt 169° ab, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol auf 172° steigt. In kaltem Alkohol mässig löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{19}N_3O$ .

Procente: C 63.1, H 9.11, N 20.14.

Gef. » » 63.46, » 9.29, » 20.34.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren, selbst Essigsäure, tritt Spaltung ein, man kann daher auch auf diese Weise reines Pulegon darstellen.

#### Hydrochlorpulegon.

Beckmann und Pleissner<sup>1)</sup> konnten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Pulegon kein festes Additionsproduct erhalten. Bei Anwendung von Eisessigchlorwasserstoff gelingt dies aber leicht. 10 ccm Pulegon aus der Bisulfitverbindung wurden unter Eiskühlung in 400 ccm Eisessigchlorwasserstoff eingetragen und nach  $\frac{1}{4}$  stündigem Stehen auf Eis gegossen. Das beim Umrühren krystallinisch erstarrende Oel wurde bei Wintertemperatur auf Thon gebracht und aus Ligroin umkrystallirt. Es bildet centimetergrosse, bei 24—25° schmelzende, anscheinend rhombische Krystalle. Mit methylalkoholischem Kali regenerirt es leicht Pulegon, welches durch die Semicarbazidverbindung charakterisirt wurde.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 262, 21.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}O$ , HCl.

Procente: Cl 18.87.

Gef. » » 18.79.

Das Hydrochlorpulegon ist viel beständiger als das Hydrobrompulegon. In Bezug auf letzteres können wir die Angaben von Beckmann und Pleissner bestätigen. Ferner bemerken wir, dass Pulegon nach dem Lösen in concentrirter Schwefelsäure zwar eine geringere Drehung zeigte, aber doch dieselbe Semicarbazidverbindung gab wie das ursprüngliche Pulegon. Das Hydrobrompulegon regenerirte bei der Behandlung mit Eisessig und essigsauerm Silber Pulegon, ein Acetat wurde nur in ganz geringer Menge gebildet.

#### Nitrosopulegon.

Das Nitrosopulegon ist so charakteristisch, dass die Bildung desselben sehr zweckmässig zur Identificirung des *Oleum Pulegii* benutzt werden kann. Leider ist die Ausbeute an dieser Substanz bisher aber immer nur eine geringe gewesen. Zur Darstellung verfährt man folgendermaassen:

2 ccm Pulegon oder *Oleum Pulegii* mit 2 ccm Ligoïn und 1 ccm Amylnitrit vermischt und mit Eis gekühlt, werden mit einer ganz geringen Menge concentrirter Salzsäure durch Eintauchen eines dünnen damit benetzten Glasstabes versetzt. Nach 20—25 Secunden tritt Trübung ein, und es erstarrt die Masse zu einem Brei von äusserst feinen langen Nadeln. Nach 20 Minuten wird abgesaugt, mit Ligoïn gewaschen, auf Thon gestrichen und mit Aether gewaschen. Die Analyse gab ähnlich wie beim Nitrosocarveol 2 pCt. zu wenig Kohlenstoff für ein Nitrosopulegon. Da der Körper sich beim Umkrystallisiren zersetzt, konnte dieser Umstand noch nicht aufgeklärt werden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{15}NO_2$ .

Procente: C 66.30, H 8.29, N 7.73.

Gef. » » 64.63, » 7.79, » 7.95.

» » » 64.89, » 7.64, » 7.91.

Trotzdem ist es ziemlich sicher, dass hier ein Bisnitrosylpulegon vorliegt, und zwar wahrscheinlich ein secundäres, da Ammoniak es in der Kälte schon mit gelber Farbe auflöst, unter Bildung eines Oxims, das im Verhalten Aehnlichkeit mit den Orthoisosnitrosoketonen zeigt. Die Untersuchung des Nitrosopulegons möchten wir uns vorbehalten.