

Wenn diese Punkte beachtet werden, so dürfte die Mikrowaage besonders dann vorteilhaft zu verwenden sein, wenn man

a) mit Substanz sparen will oder mit geringen Substanzmengen Analysen ausführen soll (Constitutionsbestimmungen);

b) mit hygroskopischen, an der Luft rasch veränderlichen Substanzen arbeitet (Extrapolation der Wägungen);

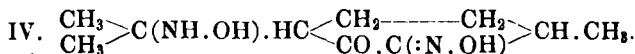
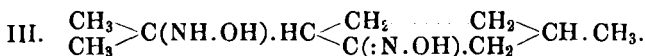
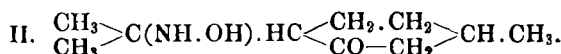
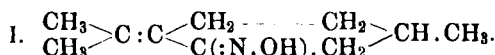
c) wenn rasches Arbeiten bei einfachen Analysen erwünscht ist;

d) wenn es sich darum handelt, genaue Temperaturen einzuhalten, was mittels eines elektrischen Ofens leicht gelingt, da das kleine Platintiegelchen in Folge seiner geringen Wärmecapacität sofort die Temperatur der Umgebung annimmt.

18. F. W. Semmler: Ueber die Oxime des Pulegons.

(Eingegangen am 19. December 1904; vorgetragen vom Verfasser.)

Lassen wir Hydroxylamin auf Pulegon einwirken, so können folgende 3 Fälle eintreten: 1. entweder wir erhalten das normale Oxim von der Constitution I; oder wir haben 2. das Hydroxylaminanlagerungsproduct II, oder 3. wir erhalten ein Dioxim III:



Die zweite Configuration ist die von Beckmann und Pleissner¹⁾ entdeckte. Sie hat den Schmp. 157°; Harries²⁾ und seine Schüler haben die Constitution dieser Verbindung aufgeklärt. Was die erste Verbindung anlangt, so giebt Wallach³⁾ an, dass er das Pulegon in ein normales, bei 118—119° schmelzendes Oxim umgewandelt habe. Auffallend ist, dass bei der Reduction dieses normalen Oxims mit Natrium und Alkohol nicht das Menthylamin entsteht, sondern Wallach spricht die entstehende Base für C₁₀H₁₉N an, obwohl die Analyse der freien Base mehr nach C₁₀H₂₁N hinneigt, allerdings die Derivate für C₁₀H₁₉N sprechen. Jedenfalls ist die dritte Configuration, das Di-

¹⁾ Ann. d. Chem. 262, 1. ²⁾ Diese Berichte 32, 3357 [1899].

³⁾ Ann. d. Chem. 289, 347.

oxim, bisher unbekannt. Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass von Baeyer¹⁾ ein Pulegondioximhydrat hergestellt ist, dem ich jedoch die Constitution IV gebe. Gelegentlich meiner Untersuchung über das α -Anhydropulegonhydroxylamin musste ich grosse Mengen des Pulegonhydroxylamins darstellen. Hierbei stellte es sich nun heraus, dass nicht allein diese Verbindung bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Pulegon entsteht, sondern dass daneben noch andere stickstoffhaltige Verbindungen auftreten. Es soll vorausgeschickt werden, dass auch das Pulegonhydroxylamin und andere, daraufhin untersuchte Keto-Oxamine, obwohl sie Basen sind, dennoch auch an Alkalien gehen; allerdings überwiegt die basische Natur.

Darstellung des Pulegon-dioxims.

Lässt man Hydroxylamin in bekannter Weise nach dem Beckmann'schen Verfahren auf Pulegon einwirken, so kann man die entstehenden Oxime in folgender Weise trennen: man giesst die alkoholisch-ätherische Lösung in wenig Wasser und setzt geringe Mengen concentrirter Natronlauge hinzu, aber so wenig, dass ungefähr auf 10 Moleküle angewandtes Pulegon 1 Molekül Natronlauge kommt. Hierauf äthert man aus und leitet in die wässrig-alkalische Lösung Kohlensäure: das Dioxim fällt alsbald aus und wird aus Petroläther umkrystallisirt. Schmp. 118°.

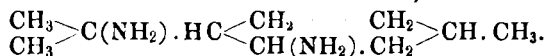
0.110 g Sbst.: 0.2431 g CO₂, 0.0991 g H₂O.

C₁₀H₂₀N₂O₂. Ber. C 60.00, H 10.00.

Gef. » 60.21, » 10.01.

Die Operation des Ausziehens mit Natronlauge muss so oft wiederholt werden, als mit Kohlensäure noch einigermaassen lohnende Niederschläge entstehen. Seiner Analyse nach muss das Pulegon ein Molekül Hydroxylamin angelagert haben und die Carbonylgruppe mit einem zweiten Molekül Hydroxylamin in normaler Weise reagirt haben. Diesem Dioxim kann seiner ganzen Entstehung nach nur obige Constitution III zukommen, womit seine Eigenschaften vollkommen übereinstimmen. Das Dioxim ist sowohl Base wie Säure, indem es, wie wir oben sahen, an Natronlauge geht, andererseits sich aber auch spielend in verdünnter Schwefelsäure löst.

3.8-Diamino-menthan,



Reducirt man Pulegondioxim in bekannter Weise mit Natrium und Alkohol, so erhält man eine Base mit folgenden Eigenschaften:

¹⁾ Diese Berichte 29, 1082 [1896].

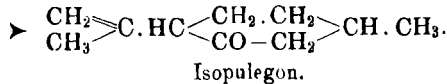
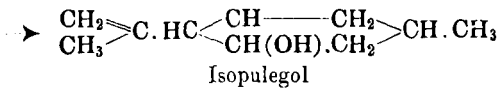
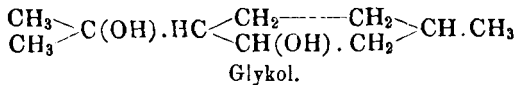
Sdp.₁₀ bei 118—121°; d₂₀ = 0.956; n_D = 1.489. Diese Base giebt einen Thioharnstoff, Schmp. 157°.

C₂₄H₃₂N₄S₂. Ber. S 14.55. Gef. S 14.21.

Analyse für die freie Base:

C₁₀H₂₂N₂. Ber. N 16.47. Gef. N 16.21.

Lässt man auf das schwefelsaure Salz dieser Base in wässriger Lösung salpetrige Säure einwirken, so resultirt ein Glykol, C₁₀H₂₀O₂, Sdp.₁₀ 146—148°. Aus diesem Glykol erhält man durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure unter anderen Producten einen Alkohol, C₁₀H₁₈O, welcher in üblicher Weise mit Chromsäure in Eisessig oxydirt, Isopulegon, C₁₀H₁₆O, giebt. Schmelzpunkt des Oxims 143°, Schmelzpunkt des Semicarbazons 183°. Wir haben demnach folgende Uebergänge:



Wir gelangen demnach auf diese Weise vom Pulegon zum Isopulegon.

Lässt man auf obiges Glykol, C₁₀H₂₀O₂, Schwefelsäure zu lange einwirken, so erhält man neben dem Isopulegol hauptsächlich Terpene.

Base C₁₀H₁₉N.

Wird das salzsaure Salz des Diamins destillirt, so erhält man neben Kohlenwasserstoffen in geringer Menge basische Producte, von denen die Hauptmenge unter 15 mm Druck bei 65° siedet; die Base giebt ein in Aether schwer lösliches Pikrat, Schmp. 130°.

Analyse der Base:

0.1112 g Subst.: 0.3201 g CO₂, 0.1241 g H₂O.

C₁₀H₁₉N. Ber. C 78.43, H 12.42.

Gef. » 78.61, » 12.58.

Es ist aus C₁₀H₂₂N₂ demnach 1 Mol. Ammoniak abgespalten worden; es ist nicht ausgeschlossen, dass wir folgende bicyclische

Base haben: $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \diagdown \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \diagdown \end{array}$ Die Untersuchungen über diese Base werden fortgesetzt.

Greifswald, im December 1904.