

man nach der Lage der Absorption das Gegenteil erwarten sollte. Hier wird erst eine genaue Ausmessung des Fluoreszenzspektrums, sowie die Ermittlung der Helligkeitsverteilung im Spektrum Aufklärung bringen können.

424. C. Harries und Riko Majima: Zur Konstitution des Terpinens.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. Juni 1908; mitgeteilt in der Sitzung am 29. Juni von Hrn. F. W. Semmler.)

Das Terpinen ist einer der wichtigsten und interessantesten Vertreter der Terpenkohlenwasserstoffe, obwohl es selten in natürlichen Produkten aufgefunden wurde. Eine große Anzahl natürlich vorkommender Körper, wie Pinen, Limonen u. a. m., gehen nämlich leicht unter der Einwirkung von Schwefelsäure oder ähnlicher Agenzien in Terpinen über und somit stellt das letztere eine der beständigsten Formen der dihydrierten Cymole dar. Daß die Konstitution des Terpinens exakt noch nicht festgelegt wurde, hat seinen Grund besonders darin, daß man es in reinem Zustande bisher nicht isolieren und deshalb direkt nicht einwandfrei abbauen konnte. Hingegen kennt man ein wohlcharakterisiertes Derivat, mit dessen Hilfe man scharf die Anwesenheit des Terpinens in Kohlenwasserstoffgemischen nachweisen kann, das gut krystallisierte Terpinennitrosit vom Schmp. 155—156°. Aus der Bildung dieses Produkts schließt man bisher allein auf die Gegenwart des Terpinens. Vor einer Reihe von Jahren hat Harries¹⁾ für den dem Terpinennitrosit zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff die Formel eines $\Delta^{1,4}$ -Menthadiens aufgestellt. Die Veranlassung hierzu gab die Beobachtung von Wallach und Lauffer²⁾, daß bei der Reduktion des Terpinennitrosits mit Natrium und Alkohol ein ungesättigtes Keton $C_{10}H_{16}O$ entstünde, welches von allen bis dahin bekannten Ketonen dieser Formel verschieden sei. Später machte aber Amenomija³⁾ im hiesigen Laboratorium die wichtige Entdeckung, daß bei der Reduktion des Terpinennitrosits mit Zinkstaub in kleiner, bei derjenigen des Terpinennitronitrosits in größerer Menge Carvenonoxim bzw. Carvenon gebildet wird. Wallach⁴⁾ hat daraufhin seine frühere Angabe berichtigt und ange-

1) Diese Berichte **35**, 1169 [1902]. 2) Ann. d. Chem. **313**, 361 [1900].

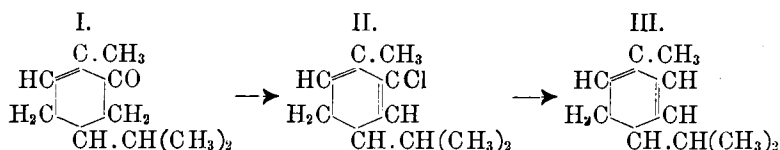
3) Diese Berichte **38**, 2730 [1905].

4) Ann. d. Chem. **350**, 176 [1906]; **356**, 220 [1907].

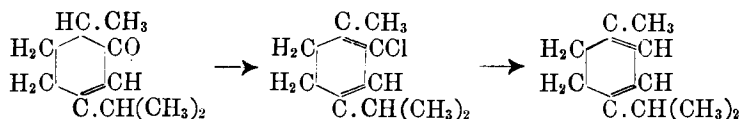
geben, daß das dort beschriebene Keton ein Gemenge von Carvenon und Tetrahydrocarvon gewesen sei. Ferner konnte er den Befund von Amenomija bestätigen und zeigen, daß man Carvenon aus Terpinennitrosit mit Zinkstaub und Eisessig sogar in guter Ausbeute erhalten kann. Das Carvenon steht also zum Terpinen in nahen Beziehungen. Da nun allein die frühere Angabe Wallachs zur Aufstellung der Terpinenformel als eines $\Delta^{1,4}$ -Menthadiens durch Harries geführt hatte, so fällt nunmehr für sie nach der Berichtigung dieser Angabe die Begründung fort, und es hat eigentlich keinen Sinn mehr, diese Formel unter dem Namen Harries'sche Terpinenformel weiter zu diskutieren.

Es war vielmehr danach höchst wahrscheinlich geworden, daß das Terpinen, welches das bei 155—156° schmelzende bekannte Nitrosit liefert, $\Delta^{1,3}$ -Menthadien ist; denn aus dem ähnlichen Übergange¹⁾ des α -Phellandrennitrosit in Δ^6 -Menthenon-(2) hat man ja auch auf die Konstitution des α -Phellandrens als $\Delta^{1,5}$ -Menthadien schließen dürfen.

Harries und Johnson²⁾ haben gezeigt, daß man rückwärts aus dem Δ^6 -Menthenon-(2) das α -Phellandren synthetisch gewinnen kann. Hierbei wurde durch die Behandlung des Menthenons (I) mit Chlorphosphor zuerst ein Chlormenthadien (II) erhalten, welches bei der Reduktion mit Zinkstaub α -Phellandren (III) ergab:



Nun war schon in der Abhandlung von Amenomija³⁾ die Frage aufgeworfen worden, ob es nicht möglich sei, das Carvenon nach einem analogen Verfahren in Carvenen überzuführen und ob nicht Carvenen mit Terpinen identisch sei.



Bei der Realisierung dieses Versuchs zeigte es sich aber, daß zwar das Carvenon durch Chlorphosphor leicht in ein Chlormenthadien umgewandelt werden kann, daß das Chlor indessen außerordent-

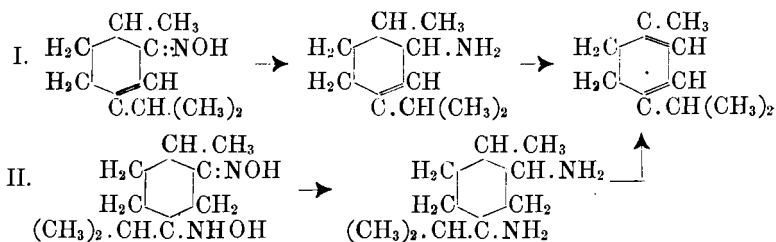
¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **336**, 30 [1904].

²⁾ Diese Berichte **38**, 1832 [1905].

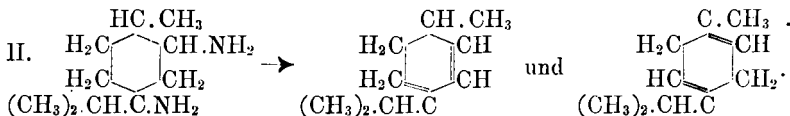
³⁾ loc. cit.

lich fest in dieser Verbindung sitzt und durch schwache Reduktionsmittel nicht herausgenommen werden kann.

Für die Umwandlung des Carvenons in Carvenen blieb nun noch ein anderer Weg offen, nämlich Überführung des Carvenons über das Oxim in Carvenamin (I) [2-Amino-menthen-(3)], oder über das Oxaminoxim in Menthandiamin-(2.4) und Abspaltung der Amingruppen mittels Destillation der Phosphate.



Die in der ersten Gleichung wiedergegebene Reaktion führt eindeutig zum $\Delta^{1,3}$ -Menthadien, da sich das Ammoniak nur in einer Richtung lostrennen kann, und die Entstehung eines isomeren Kohlenwasserstoffs erscheint zunächst als ausgeschlossen. Nach Gleichung II ist aber die Bildung von isomeren Produkten möglich, denn die Abspaltung der Aminogruppen kann auch nach anderen Richtungen verlaufen z. B.



Bei der Realisierung dieser Versuche durch Destillation der Phosphate unter vermindertem Druck ¹⁾ stellte sich die wichtige Tatsache heraus, daß man nach beiden Methoden cymolfreie Kohlenwasserstoffe erhält, die zwar ähnlich, aber nicht in jeder Beziehung identisch sind. Mittels salpetriger Säure läßt sich nachweisen, daß sie beide reichlich Terpinen enthalten. Während aber das nach Methode I gewonnene Produkt einigermaßen haltbar war, polymerisierte sich das nach Methode II dargestellte Öl bald und wurde dickflüssig. Wie sich also voraussehen ließ, enthielt dieses neben Terpinen noch einen anderen sehr veränderlichen Kohlenwasserstoff. Die Konstanten dieser beiden Menthadiene sind:

I. aus Menthenamin = Carvenen

Sdp. 68—70° unter 15 mm Druck.

D_4^{18} 0.8453. n_d^{18} 1.48579.

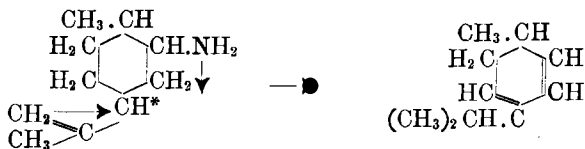
Mol.-Retr. Ber. 45.25. Gef. 46.22.

¹⁾ siehe Harries-Antoni, Ann. d. Chem. 328, 90 [1904].

muß ein Gemisch von $\Delta^{1,3}$ -Menthadien und $\Delta^{1,4}$ -Menthadien fast quantitativ dasselbe Dibromhydrat bei der Behandlung mit Bromwasserstoffeisessig zurückbilden und, wenn es ca. 50 Prozent Terpinen enthält, auch reichlich Nitrosit liefern. Aber es wird in optischer Beziehung keine klaren Resultate erkennen lassen. Das von Semmler ¹⁾ nach einem ähnlichen Verfahren gewonnene Terpinen kann ebenso wenig einheitlich sein, und alle daran geknüpften Betrachtungen sind deshalb nicht einwandfrei, worauf Semmler am Schlusse seiner Abhandlung selbst ausdrücklich hingewiesen hat.

Dagegen scheint uns das Carvenen nach seiner Bildungsweise aus Menthen-(3)-amin-(2) ein verhältnismäßig reines Produkt zu sein. Es besitzt eine erhebliche Exaltation, daraus geht hervor, daß konjugierte Doppelbindungen darin enthalten sind. Wäre viel von einem anderen isomeren Kohlenwasserstoff beigemischt, so müßte nach anderen Erfahrungen diese Exaltation kleiner oder gar nicht vorhanden sein. Es liefert schnell und leicht das bekannte Terpinennitrosit. Daher ist Carvenen höchst wahrscheinlich mit Terpinen identisch.

Nun sei daran erinnert, daß Harries ²⁾ früher ein anderes Menthadien durch Abspaltung von Ammoniak aus Dihydrocarvylamin nach der Phosphatmethode gewonnen hat, dem er die Formel eines $\Delta^{1,3}$ -Menthadiens zuwies. Nachdem durch Wallach ³⁾ aber die wichtige Entdeckung gemacht worden ist, daß die 1,4-Halogenadditionsprodukte des Dihydrocymols (Terpinendihydrohalogenide) krystallisieren, war es eigentlich ausgeschlossen, daß der Kohlenwasserstoff aus Dihydrocarvylamin $\Delta^{1,3}$ -Menthadien sein konnte, denn als solches hätte er bei der Behandlung mit Brom- oder Chlorwasserstoffeisessig feste Hydrohalogenide, identisch mit den Terpinendihydrohalogeniden, liefern müssen. Statt dessen konnten nur ölige Hydrohalogenide beobachtet werden. Nach der Exaltation, die sich aus der anormalen Molekularrefraktion berechnet, kann aber ziemlich sicher darauf geschlossen werden, daß die Doppelbindungen konjugiert sind. Nun sind auch noch verschiedene andere Möglichkeiten für die Abspaltung des Ammoniaks aus Dihydrocarvenylamin in Betracht zu ziehen, wobei man die außerhalb befindliche Doppelbindung in den Kern hineinwandern läßt, z. B.



¹⁾ loc. cit.

²⁾ Ann. d. Chem. **328**, 322 [1904].

³⁾ loc. cit.

Hierdurch würde sich ebenfalls erklären, warum dieser Kohlenwasserstoff optisch inaktiv ist, denn das asymmetrische Kohlenstoffatom(*), welches die optische Aktivität des Dihydrocarvenylamins bedingt, wird durch die Verschiebung der Doppelbindung aufgehoben. Das Carvenon (Terpinen) aus 1-Amino-menthen-(3) soll noch weiter untersucht werden.

Experimenteller Teil.

Das von uns als Ausgangsmaterial gebrauchte Carvenon wurde meistens aus Dihydrocarvon dargestellt. Ein geringer Teil davon wurde auch aus Terpinennitrosit resp. Terpinennitrolpiperidin gewonnen, wobei die Beobachtung gemacht wurde, daß man auch größere Mengen (ca. 50 g) dieser Körper in der nur mit Wasser gekühlten Eisessiglösung mit Zinkstaub reduzieren kann. Man erhält dann ungefähr dieselbe oder sogar etwas bessere Ausbeute an Carvenon, als bei dem von Wallach angegebenen, etwas umständlicheren Verfahren¹⁾.

Wir haben ferner bemerkt, daß Terpinennitronitrosit²⁾, in gleicher Weise behandelt, auch direkt Carvenon (ca. 38 %) liefert.

Isomere Carvenon-oxime.

Von Wallach³⁾ ist das Carvenonoxim bisher nur in einer Form vom Schmp. 91—92° beschrieben worden. Durch Anwendung der Methode der Oximierung von Harries⁴⁾ konnte nachgewiesen werden, daß zwei isomere Carvenonoxime existieren, welche sich durch verschiedene Löslichkeit ihrer Hydrochloride trennen lassen.

30 g Carvenon wurden mit 14 g gut getrocknetem Hydroxylaminhydrochlorid in 110 ccm Methylalkohol gelöst. Diese Lösung färbte sich allmählich etwas gelbbraun. Nach 4-tägigem Stehen wurde die Lösung im Vakuum bei 30—35° bis zur Sirupkonsistenz abgedampft. Der Rückstand wurde mit wenig Methylalkohol gelöst und in einer Abdampfschale im Vakuumexsiccator evakuiert. Nach zwei Tagen kristallisierte der ganze Sirup des Carvenonoximhydrochlorids zu einer festen, nicht hygroskopischen Kruste, die zerkleinert und mit absolutem Äther gewaschen wurde. Dieses Hydrochlorid ist leicht in Methylalkohol, etwas weniger leicht in Äthylalkohol und schwer in Äther löslich. Da eine Probe beim Behandeln mit Sodalösung ein

¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **356**, 221 [1904].

²⁾ Amenomija, diese Berichte **38**, 2021 [1905].

³⁾ Ann. d. Chem. **277**, 126 [1893]; **286**, 129 [1895].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **330**, 191 [1903].

schlecht krystallisierendes, dickes Öl lieferte, wurden die Krystalle in möglichst wenig heißem Äthylalkohol gelöst und mit wenig absolutem Äther versetzt. Bei einigem Stehen krystallisiert dann ein Teil des Hydrochlorids aus. Nach zweimaligem Wiederholen dieses Verfahrens wurde ein bei 113—114° schmelzendes Oximhydrochlorid gewonnen, welches bei der Neutralisation sofort schöne Krystalle des Oxims ergab. Die Menge des krystallinischen Carvenonoxims beträgt ca. 9 g. Schmp. 90—92°.

Der in der äther-alkoholischen Mutterlauge zurückbleibende Teil des Oximhydrochlorids stellte sich als ein Gemisch der Hydrochloride krystallisierbarer und unkrystallisierbarer Arten des Carvenonoxims heraus, deren Trennung in folgender Weise ausgeführt wurde. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Soda zerlegt und mit Wasserdampf übergetrieben. Das überdestillierte, nach mehrtägigem Stehen nicht krystallinisch werdende Oxim wurde in ca. 300 ccm Äther gelöst und mit ca. 150 ccm 2½-n. Schwefelsäure ausgezogen; durch die mit Soda neutralisierte Säurelösung wurde Wasserdampf getrieben, wobei ca. 5 g des leicht zum Brei erstarrenden Oxims überdestillierten.

Die mit Schwefelsäure ausgezogene ätherische Lösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Filtrieren unter starker Kühlung mit Eis mit trockenem Chlorwasserstoffgas behandelt. Das Hydrochlorid (ca. 8 g) schied sich zunächst als Öl, welches bald krystallisiert, aus. Dieses Salz wurde in derselben Weise wie die zuerst erhaltenen Hydrochloride umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag dann ungenau bei 105—113°. Es hat die Zusammensetzung des Carvenonoxim-hydrochlorids.

0.2720 g Sbst.: 15.2 ccm N (13°, 777 mm). — 0.2018 g Sbst.: 0.1403 g AgCl.

$C_{10}H_{18}ONCl$. Ber. N 6.88, Cl 17.41.

Gef. » 6.82, » 17.20.

Obwohl das daraus frei gemachte Oxim nach langem Stehen nicht krystallisierte, zeigte es dieselben Reaktionen wie das krystallinische Oxim. Und es scheint erwiesen, daß beim Carvenonoxim zwei Isomere, ein krystallinisches und ein öliges, existieren.

Sowohl Carvenon aus Dihydrocarvon wie aus Terpinennitrosit verhielt sich beim Oximieren nach dieser Methode in der gleichen Weise.

Zuerst benutzten wir zu den folgenden Experimenten nur das krystallinische Oxim, aber nach Feststellung dieser Tatsache das Gemisch der isomeren Oxime, ohne dabei einen wesentlichen Unterschied in den Resultaten zu bemerken.

Carvenyl-imin.

Carvenonoxim wurde zuerst in Eisessiglösung mit Zinkstaub reduziert mit der Absicht, daraus Carvenylamin darzustellen. Obwohl diese Methode in anderen ähnlichen Fällen — z. B. Δ^6 -Menthenon(2)¹⁾ — gute Resultate ergeben hatte, versagte sie hier trotz verschieden angewandter Modifikationen. Bei näherer Untersuchung wurde festgestellt, daß dieses negative Ergebnis durch die Bildung eines leicht verseifbaren Carvenylimins hervorgerufen wird, dessen Darstellung folgenderweise ausgeführt wird.

4 g Carvenonoxim wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit Eiswasser auf ca. 11—12° abgekühlt und dazu 8 g Zinkstaub in kleinen Portionen innerhalb einer halben Stunde unter gutem Schütteln gesetzt. Dann wurde das Gemisch noch ca. 5 $\frac{1}{2}$ Stunden in Wasser gestellt und oft geschüttelt, wobei die Temperatur nicht über 22° stieg. Ein Tropfen der Flüssigkeit wurde von Zeit zu Zeit herausgenommen und mit Wasser verdünnt, hierbei schied sich anfangs das Oxim ab, aber nach der genannten Zeit fand fast keine Trübung mehr statt. Nun wurde die Eisessiglösung von dem ungebrauchten Zink abfiltriert, das Zink rasch mit 10 ccm Eisessig gewaschen, die Eisessiglösung mit Wasser verdünnt, wobei fast keine Trübung eintrat, und dann unter guter Kühlung mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Zu der mit Kaliumcarbonat getrockneten, ätherischen Lösung wurde eine Auflösung von wasserfreier Oxalsäure in absolutem Äther im Überschuß gefügt, wobei sich zunächst ein klebriges, nach langem Stehen aber krystallinisch werdendes, hygroskopisches Oxalat (5.4 g) ausschied, dessen Analyse folgende Werte gab:

0.1261 g Sbst.: 0.2352 g CO₂, 0.0741 g H₂O. — 0.2874 g Sbst.: 13.9 ccm N (23°, 744 mm).

C₁₀H₁₇N.2(C₂H₂O₄). Ber. C 50.76, H 6.35, N 4.23.

Gef. » 50.86, » 6.57, » 5.46.

Diese Zusammensetzung und die Eigenschaften des Körpers zeigen, daß hier wirklich Carvenylimin-oxalat, verunreinigt durch saures Ammoniumoxalat (und ganz wenig Carvenylamin), vorliegt. Das Oxalat löst sich in kaltem Wasser, aber die Lösung trübt sich langsam beim Stehen, rasch beim Erhitzen. Das ausgeschiedene Öl besitzt alle Eigenschaften des Carvenons (aus 2.3 g saurem Oxalat ca. 0.9 g fraktioniertes, reines Carvenon). Aus der wäßrigen Lösung schied sich saures Ammoniumoxalat aus. Sie enthält jedoch noch kleine Mengen von unverseifbarer Base. Das trockne Oxalat ist nicht veränderlich. Das aus dem Oxalat in Freiheit gesetzte und über Bariumoxyd sorgfältig ge-

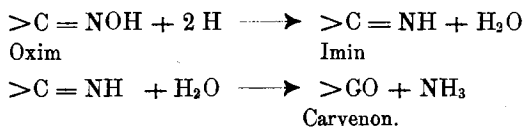
¹⁾ Harries, Johnson, diese Berichte 38, 1834 [1905].

trocknete Imin soll bei 105° unter 12 mm Druck. Es riecht nach Ammoniak. Beim Stehen zersetzt es sich unter Abgabe von Ammoniak. Die mit Chlorwasserstoffsäure unter Kühlung neutralisierte und von dem sich direkt abscheidenden Carvenon ausgeätherte, klare, wäßrige Lösung des Iminhydrochlorids trübt sich langsam beim Stehen und rasch beim Erwärmen.

Carvenylimin, in ätherischer Lösung nach Schotten-Baumann benzoiliert, gibt einen Sirup, aus dem beim Stehen Benzamid auskrystallisiert.

Wenn man bei der Darstellung des Carvenylimins das Reaktionsgemisch nach $5\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen auf dem Wasserbade 20 Minuten lang erhitzt und filtriert, und das Filtrat in gleicher Weise, wie oben angegeben, behandelt, erhält man aus der ätherischen Lösung nur 0.7 g Oxalat (aus 4 g Carvenon). Dieses Salz enthält noch unzerstetzt gebliebene Iminbase und wenig Carvenylamin. Die ätherische Lösung enthält regeneriertes Carvenon (ca. 2.6 g aus 4 g Carvenonoxim).

Nach diesen Beobachtungen ist es wahrscheinlich, daß als direktes Reduktionsprodukt des Oxims Carvenylimin entsteht, welches durch Säure leicht hydrolysierbar ist:



Dann muß die Erklärung von Wallach¹⁾, betreffend die Entstehung des Carvenons aus Terpinennitrosit resp. Terpinennitrolpiperidin, etwas modifiziert werden. Er sagt, daß das daraus durch die Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub zuerst gebildete Carvenonoxim durch Säure direkt zum Carvenon hydrolysiert wird. Aber durch besondere Experimente ist konstatiert worden, daß, während Carvenonoxim mit 5-n. Schwefelsäure gekocht, nach einigen Minuten fast ganz hydrolysiert wurde, es in Eisessiglösung nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen noch gar keine Hydrolysierung erlitt. Es scheint daher ausgeschlossen, daß bei der Bildung des Carvenons durch Reduktion des Terpinennitrosits mit Zinkstaub und Eisessig Carvenonoxim als Zwischenglied entsteht. Carvenonimin wurde später auch bei der Reduktion von Carvenonoxim mit Aluminiumamalgam beobachtet.

Carvenyl-amin [2-Amino-menthen-(3)].

Durch folgendes Verfahren wurde die Darstellung des Carvenylamins bewerkstelligt.

¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **356**, 222 [1904].

Je 3 g Carvenonoxim wurden in 100 ccm absolutem Äther gelöst und auf 20—30 g frisch bereitetes Aluminiumamalgam gegossen, gut geschüttelt, und dann über Nacht stehen gelassen. Darauf wurde die ätherische Lösung filtriert, das Amalgam einmal mit Äther gewaschen, noch zweimal mit absolutem Äther ausgekocht, filtriert und alle ätherischen Lösungen vereinigt. Im ganzen wurden 9 g Oxim reduziert, die sämtlichen ätherischen Lösungen vereinigt, mit Kaliumcarbonat getrocknet, und mit 5 g wasserfreier, in absolutem Äther gelöster Oxalsäure versetzt. Die Ausbeute betrug 9.1 g Oxalat, im Vakuum getrocknet.

0.1310 g Sbst.: 0.2819 g CO₂, 0.1012 g H₂O. — 0.1289 g Sbst.: 6.4 ccm N (15°, 749.5 mm).

C₁₀H₁₉N.H₂C₂O₄. Ber. C 59.26, H 8.64, N 5.76.
Gef. » 58.69, » 8.64, » 5.73.

Obwohl dieses analytische Resultat mit dem Wert des Carvenylamins gut übereinstimmt, ist doch das Oxalat ein Gemisch des Carvenylamins und des Carvenylimins. Beim Erhitzen in wäßriger Lösung erhält man zwar fast kein Carvenon, aber es scheidet sich daraus eine gelblich gefärbte, harzige Substanz ab. Besonders auch die Gegenwart von Mineralsäuren wirkt günstig zur Bildung derselben. Ihre Entstehung ist offenbar durch das Vorhandensein des Carvenylamins neben Carvenylimin bedingt. Dieser harzige Körper siedet unter 12 mm Druck zwischen 185°—200° und färbt sich durch konzentrierte Chlorwasserstoffsäure carminrot.

Um die beiden Basen zu trennen, haben wir das Oxalat in Wasser aufgenommen und mit Natronlauge zersetzt; dann wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung erst mit Kaliumcarbonat, dann mit Bariumoxyd getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde der Rückstand über Bariumoxyd unter 9 mm Druck fraktioniert, wobei man ca. 2.7 g einer zwischen 83—100°, und ca. 1.7 g einer zwischen 100—102° siedenden öligen Base erhielt. Die erste Fraktion wurde zur Trennung des Carvenylamins vom Carvenylimin mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und mit Wasserlampf destilliert. Das Destillat enthielt ganz wenig Carvenon. Die ungesättigte Base war im Rückstande enthalten. Die Salzlösung wurde mit konzentrierter Kalilauge versetzt, ausgeäthert, und die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand über Bariumoxyd fraktioniert. Ca. 2 g Base destillierten zwischen 86—89° (10 mm). Die Ausbeute an der Base schwankte nach der Natur des Aluminiumamalgams.

0.1512 g Sbst.: 0.4327 g CO₂, 0.1741 g H₂O. — 0.1438 g Sbst.: 11.9 ccm N (21°, 749 mm).

C₁₀H₁₉N. Ber. C 78.38, H 12.51, N 9.15.
Gef. » 78.04, » 12.88, » 9.29.

Spez. Gew.₄²⁰ 0.8762, n_D^{20} 1.46966.

Mol.-Ref. Ber. $C_{10}H_{19}N$ 49.13. Gef. 48.74.

Diese Daten stimmen gut mit denen des Carvenylamins überein.

Zum Nachweis der ungesättigten Natur der Base wurde ihr Acetylderivat durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit frisch destilliertem Essigsäureanhydrid dargestellt. Beim Eindampfen der Lösung im Vakuum blieb ein Syrup zurück, welcher nicht krystallisierte, aber reichlich Brom entfärbte.

Das Benzoylderivat, nach Schotten-Baumann dargestellt, ist ein nicht krystallisierender Syrup. Benzoylieren in Pyridinlösung lieferte auch kein krystallisierbares Produkt.

Das Phenylharnstoffderivat, durch Vermischen der ätherischen Lösung der Base und Phenylisocyanat dargestellt, ist löslich in Äther und schied sich beim Abdampfen des Äthers als nicht krystallisierender, dicker Syrup aus.

Hydrochlorid und Nitrat krystallisieren in nicht hygroskopischen Krystallen, sind aber sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Das saure Oxalat bildet ein nicht hygroskopisches Pulver, schmilzt unscharf gegen 120°.

Die zweite vorhin erwähnte, zwischen 100—102° siedende Fraktion scheint hauptsächlich aus Carvenylimin zu bestehen.

Kohlenwasserstoff aus Carvenylamin, Carvenen oder $\Delta^{1,2}$ -Menthadien.

5.3 g Carvenylamin wurden mit Phosphorsäurelösung neutralisiert (Indicator Methylorange) und die Salzlösung auf dem Wasserbade abgedampft. Der Rückstand erstarrte zu einem krystallinischen Brei. Er wurde dann unter vermindertem Druck trocken destilliert, wobei die Vorlage durch feste Kohlensäure und Äther gekühlt war. Die Zersetzung ging ganz leicht von statten. Das Destillat wurde mit verdünnter Phosphorsäure gewaschen, das in Wasser unlösliche Öl ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl wurde unter 11 mm Druck über Natrium fraktioniert. Der Geruch ist angenehm citronenartig, aber nicht stark. Die Hauptmenge (ca. 1.2 g) des gebildeten Kohlenwasserstoffs ging zwischen 68—70° bei 15 mm Druck über. Er wurde noch zweimal über Natrium destilliert und darauf analysiert.

0.1300 g Sbst.: 0.1400 g H₂O, 0.4209 g CO₂.

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.2, H 11.8.

Gef. » 88.3, » 12.1,

Spez. Gew.₄¹⁸ 0.8453, n_D^{18} 1.48579, (n_a^{18} 1.48188, n_γ^{18} 1.50557).

Mol.-Ref. Ber. $C_{17}H_{16}$ 45.25. Gef. 46.22.

Aus 0.7 g Kohlenwasserstoff bildete sich ca. 0.2 g oder ca. 30 % Terpinennitrosit. Schmp. 155—156°. Die Ausbeute ist in Anbetracht der geringen Menge Kohlenwasserstoff als sehr gut zu bezeichnen.

0.0718 g Sbst.: 8.7 ccm N (24°, 735 mm).

$C_{10}H_{16}N_2O_8$. Ber. N 13.21. Gef. N 13.22.

Carvenon-oxaminoxim¹⁾.

Zu der warmen, methylalkoholischen Lösung von Natrium (2 Mol.) wurde die methylalkoholische Lösung des Hydroxylaminhydrochlorids (2 Mol.) gesetzt, dann mit Eis und Schnee gut gekühlt und filtriert. Das Kochsalz wurde mit Methylalkohol gewaschen. Dem geschüttelten Filtrate wurden 20 g Carvenon (1 Mol.) tropfenweise hinzugefügt. Nach 4-tägigem Stehen schieden sich 11.5 g Oxaminoxim aus. Die Mutterlauge wurde im Vakuum bei ca. 35° abgedampft, und der krystallinische Rückstand mit wenig Methylalkohol, dann mit Wasser und wieder mit Methylalkohol gewaschen. Dabei erhielt man nochmals ca. 9 g Oxaminoxim. Aus dem methylalkoholischen Filtrat wurde der Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt, wobei Carvenonoxim langsam als teilweise krystallisierendes Öl überging.

Wenn man zu der etwas warmen Hydroxylaminlösung die ganze Menge Carvenon auf einmal gibt, vermindert sich die Ausbeute bedeutend. Auch ein Überschuß von Hydroxylamin (3 Mol.) liefert weder eine bessere Ausbeute an Oxaminoxim, noch verhindert sie die Nebenbildung des Oxims. Das Oxaminoxim der beiden Arten des Carvenons (d. i. aus Dihydrocarvon und Terpinennitrosit) zeigt denselben Schmelzpunkt (162—162.5°, schnell erhitzt 162.5—164°).

Harries²⁾ hat früher 167—168° angegeben, diese Angabe konnte aber nicht bestätigt werden.

Carvenon-nitrosoxim³⁾.

2 g Oxaminoxim wurden in 20 ccm heißem Methylalkohol gelöst, dazu 5 g gelbes Quecksilberoxyd in kleinen Portionen im Verlauf von ca. 5 Minuten unter gutem Schütteln eingetragen, und dann noch 5 Minuten gekocht. Die schön blaue Flüssigkeit wurde abfiltriert. Diese Flüssigkeit reduziert nicht mehr Quecksilberoxyd, aber durch weiteres Erhitzen schlägt die Farbe in grün um, und nach dem Abkühlen scheiden sich weiße in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer lösliche Krystalle aus. Aus der Mutterlauge setzen sich beim Abdampfen und längeren Stehen wieder andre Krystalle ab. Diese Körper wurden nicht weiter untersucht.

¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **277**, 126 [1893].

²⁾ Diese Berichte **31**, 2896 [1898].

³⁾ Vergl. Harries, Matfus, diese Berichte **32**, 1340 [1899].

Das schön blaue Filtrat wurde im Vakuumexsiccator schnell eingedampft, der Rückstand mit wenig kaltem Methylalkohol angerührt und filtriert, das Filtrat darauf wieder im Vakuumexsiccator schnell eingedampft und der Rückstand mit Petroläther kurze Zeit gekocht und filtriert. Aus der Lösung schied sich schön blaue Krystalle vom Schmp. 113—115° aus.

0.1241 g Sbst.: 15.3 ccm N (15°, 756 mm).

$C_{10}H_{18}.N_2O_2$. Ber. N 14.15. Gef. N 14.36.

Wahrscheinlich liegt hier ein monomolekulares Carvenonnitrosoxim oder ein Gemisch davon mit der Dimolekularform vor. Leider genügte die Substanzmenge nicht zur Molekulargewichtsbestimmung.

Der in Methylalkohol unlösliche weiße bis hellgrüne Körper scheint weiter veränderte Substanzen beigemischt zu enthalten.

Menthan-diamin-(2.4).

Je 5 g Carvenon-oxaminnoxim wurden in 240 ccm kochenden Alkohol gelöst und dazu ungefähr 17 g Natrium gegeben, wobei die Reaktion auf Oxaminnoxim verschwindet. Dann wurde durch die alkoholische Lösung Wasserdampf geleitet und das Destillat in 15 ccm 5-fach normaler Salzsäure aufgefangen. Beim Abdampfen auf dem Wasserbade erstarrte einmal das Hydrochlorid sofort zu hübschen, nicht hygroskopischen Krystallen, aber bei späteren Versuchen ergab sich stets ein langsam krystallisierender Sirup. Nach der Analyse enthielt das Hydrochlorid etwas Monamin. Das Salz wurde mit Natronlauge zerlegt, die abgeschiedene Base mit Äther aufgenommen, und die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand über Bariumoxyd fraktioniert. Mit geringem Vorlauf destillierte fast die ganze Menge bei 121.5° (unter 12 mm). Ausbeute 9 g aus 20 g Oxaminnoxim (53 % der Theorie).

0.1506 g wurden durch 17.40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure neutralisiert. Für Menthandiamin wird gefordert 17.69 ccm.

0.1159 g Sbst.: 0.2975 g CO_2 , 0.1309 g H_2O . — 0.1050 g Sbst.: 15.3 ccm N (21.5°, 758 mm).

$C_{10}H_{22}N_2$. Ber. C 70.58, H 12.95, N 16.47.

Gef. » 70.00, » 12.65, » 16.51.

Spez. Gew. $\frac{20}{4} = 0.9192$. $n_D^{20} = 1.4848$.

Mol.-Ref. Ber. 53.12. Gef. 53.06.

Das Hydrochlorid krystallisiert langsam, Sulfat und Nitrat nicht. Das Platindoppelsalz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das normale Oxalat ist ein hygroskopisches Pulver. Benzoylderivat krystallisiert nicht, das Phenylharnstoffderivat schied sich zunächst als ein dickes, in Äther unlösliches Öl aus, welches nach langem Stehen krystallisiert. Aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt schmilzt es bei 220—222°.

0.1305 g Sbst.: 16 ccm N (23°, 748 mm).

$C_{24}H_{32}O_2N_4$. Ber. N 13.73. Gef. N 13.67.

Kohlenwasserstoff aus Menthan-diamin.

6.5 g Menthandiamin wurden in gleicher Weise wie bei dem Carvenylamin in das Phosphat verwandelt, und im Vakuum trocken destilliert. Beim Fraktionieren über Natrium sott die Hauptmenge des gebildeten Kohlenwasserstoffs (ca. 1.5 g) zwischen 62—65° unter 11 mm Druck. Nach noch zweimaliger Fraktionierung über Natrium wurde er analysiert.

0.1641 g Sbst.: 0.5268 g CO_2 , 0.1737 g H_2O .

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.2, H 11.8.

Gef. » 87.6, » 11.8.

Dieser Kohlenwasserstoff verändert sich leicht an der Luft, daher sind die physikalischen Konstanten nicht sicher zu bestimmen. Nach eintägiger Aufbewahrung im verstopften Gefäße zeigt er

$n_D^{17} = 1.48802$. Spez. Gew. $\frac{17}{4} = 0.8611$.

$C_{10}H_{16}$. Mol.-Ref. Ber. 45.24. Gef. 45.53.

Das spezifische Gewicht der zur Bestimmung des Brechungsvermögens benutzten Flüssigkeit vermehrte sich weiterhin noch bedeutend bis spez. Gew. $\frac{17}{4} = 0.8730$. Mol.-Ref. (mit diesem Wert des spezifischen Gewichts) 44.92.

Der durch die trockne Destillation des Diaminphosphats unter gewöhnlichem Druck erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte die gleiche Zusammensetzung (C 87.7, H 11.9). Er polymerisierte sich beim Aufbewahren in geschlossenem Gefäße nach 2 $\frac{1}{2}$ Monaten zum Syrup. ca. 0,8 g des ersten unter vermindertem Druck erhaltenen Kohlenwasserstoffs lieferten ca. 0.24 g Terpinennitrosit.

0.0561 g Sbst.: 6.9 ccm N (25°, 733 mm).

$C_{10}H_{16}N_2O_3$. Ber. N 13.21. Gef. N 13.32.

Einwirkung von Natriumnitrit auf Menthandiamin-hydrochlorid.

4.7 g Menthandiamin wurden mit Salzsäure neutralisiert und dazu 3.97 g Natriumnitrit (2 Mol.) in konzentrierter wäßriger Lösung gesetzt. Das ganze Volumen betrug ca. 100 ccm. Das Gemisch erwärmt sich etwas unter Gasentwicklung. Dann wurde es noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, und zuletzt mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert, und die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde unter 12 mm Druck fraktioniert, wobei ca. 0.9 g eines zwischen 65—100° siedenden Öls resultierten. Diese Flüssigkeit wurde auf Terpinen geprüft, aber nach 4-tägigem Stehen fand gar keine Ausscheidung von Nitrosit statt. Durch die Zersetzung des Methandiaminchlorhydrats mit Natriumnitrit wird also anscheinend kein Terpinen gebildet.