

Wird im frei bleibenden Benzolkern des grünen Farbstoffes aus Diaminotriphenylmethan (unmethyliertes Malachitgrün) in die Parastellung zum Methankohlenstoff eine Aminogruppe eingeführt, so entsteht das *p*-Rosanilin. Wird diese Aminogruppe in irgend eine andere beliebige, z. B. *o*- oder *m*-Stellung eingeführt, so entstehen Farbstoffe, welche mit dem *p*-Rosanilin nichts Gemeinschaftliches haben. Dasselbe gilt für die Bildung von Safranin aus Indulin. Die Einführung einer Aminogruppe in den Indulinkern ergiebt ein Safranin nur in dem Fall, wo der Eintritt in die *p*-Stellung zum α -Stickstoff erfolgt.

Die Safranine sind also als einfache Induline zu betrachten. Der β -substituirte Stickstoff hat hier wohl hauptsächlich die Wirkung, das Molekül zu befestigen (wie die Schwefel- und Sauerstoffatome, beim Methylen- oder Nilblau), und daher die sonst den Indaminen eigene Spaltbarkeit durch Säuren aufzuheben.

Paris, December 1895.

Laboratoire de M. Friedel à la Sorbonne.

76. E. Beckmann und H. Eickelberg: Zur Kenntniss der Menthone, Ueberführung in Thymol.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Univ.-Labor. für angew. Chemie zu Erlangen.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

Dibrommenthon.

Im Anschluss an Versuche, welche von H. Mehrländer und dem Einen von uns ¹⁾ ausgeführt sind, haben wir das Verhalten der Menthone gegenüber Brom auf's Neue studirt.

Dabei hat sich ergeben, dass durch Auflösungen von 1 Mol. Links- bzw. Rechts-Menthon in der 4fachen Gewichtsmenge Chloroform bereits bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. Brom schnell entfärbt werden. Wird hierauf mit Aether verdünnt und mit Sodalösung gewaschen, so hinterbleibt nach dem Verdunsten ein rothbraunes Oel, welches in kurzer Zeit an der Luft unter ständiger Entwicklung von Bromwasserstoff kleine Krystallnadeln abzuschneiden beginnt, die sich mit der Zeit in dem Maasse vermehren, dass die Ausbeute die Menge des angewandten Menthons übertrifft. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird ein farbloses, luftbeständiges, bei 79—80° schmelzendes Präparat gewonnen, welches nicht sauer reagirt und nicht in Wasser, dagegen in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 289, 376.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{16}Br_2O$.

Ber. Procente: C 38.46, H 5.12, Br. 51.28.

Gef. » » 38.50, » 5.19, » 51.20, 51.17

Die Drehung beträgt für das aus Links- oder Rechts-Menthon erhaltene Dibrommenthon in einer 3.05 procentigen Lösung in Tetrachlorkohlenstoff: $[\alpha]_D = +199.4^0$.

Das anfänglich rothbraune Oel, in welchem früher 3 Atome Brom pro Molekül gefunden wurden, scheint sich zurückzubilden, wenn in eine ätherische Lösung des Dibrommenthons gasförmige Bromwasserstoffsäure eingeleitet wird. Wenigstens wird auch hierbei ein rothbraunes Oel erhalten, welches beim Stehen an der Luft wie das obige Präparat immer weitere Krystalle des Dibrommenthons unter Abspaltung von Bromwasserstoff liefert.

Bringt man nur 1 Mol. Brom mit 1 Mol. Menthon zur Reaction, so bleibt ein Theil des Menthons unverändert. Aus dem erhaltenen gelblichen Oel hinterbleibt nach dem Abtreiben des Menthons mit Wasserdämpfen das beschriebene Dibrommenthon.

Regenerirung von Menthon.

Auf das Dibrommenthon wirkt Zinkstaub bei Gegenwart von Alkohol nicht ein. Demnach sind die Bromatome nicht an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden.

Zinkstaub und Eisessig regenerirt bei Zimmertemperatur Menthon, welches durch die Semicarbazonverbindung ¹⁾ identificirt wurde.

Behandlung des Dibrommenthons mit Hydroxylamin.

Lässt man auf 1 Mol. Dibrommenthon in 90 procentigem Alkohol 1.3 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat unter Zusatz von überschüssigem Natriumbicarbonat etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, verdünnt sodann mit Wasser und extrahirt mit Aether, so hinterlässt dieser beim Abdunsten ein dickflüssiges Oel, welches auf Zusatz von Aether-Petroläther festes Oxim ausscheidet, während der grösste Theil ölig bleibt. Das mit Petroläther gewaschene Präparat schmilzt bei $136-137^0$ und entspricht in der Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{16}Br(OH) = NOH$.

Ber. Procente: C 45.45, H 6.82, Br 30.30, N 5.30.

Gef. » » 45.35, » 6.90, » 30.27, » 5.20.

Die leichte Rückbildung von Menthon durch nascirenden Wasserstoff, sowie die Darstellbarkeit einer Oximidoverbindung ohne Erwärmen sprechen dafür, dass im Dibrommenthon die Carbonylgruppe intact geblieben ist.

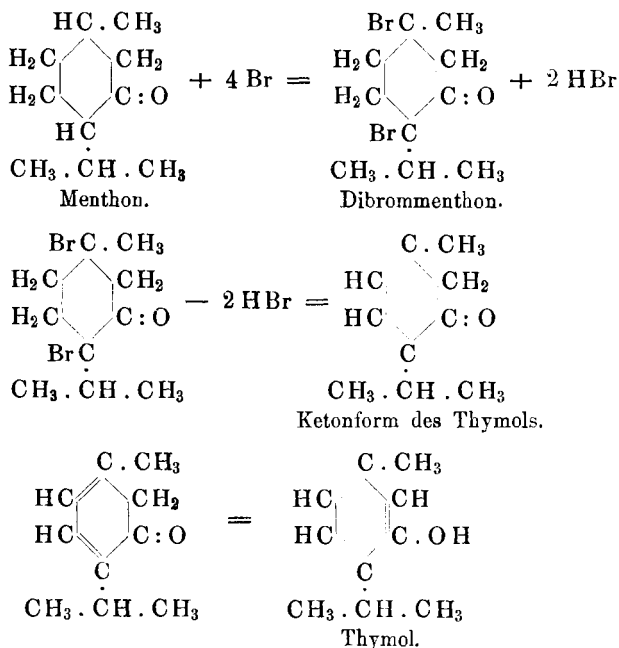
¹⁾ Beckmann und Eickelberg, Ann. d. Chem. 289, 366.

Ueberführung in Thymol.

Um über die Constitution des Dibrommenthons und weiterhin des Menthons näheren Aufschluss zu gewinnen, wurde die Abspaltung von Bromwasserstoff versucht.

Wird 1 Mol. Dibrommenthon mit etwa 6 Mol. Chinolin 5 Minuten zum Sieden erhitzt und nach Zusatz überschüssiger Salzsäure mit Aether aufgenommen, so hinterbleibt beim Verdunsten desselben ein bräunliches, phenolartig riechendes Oel, welches beim Destilliren mit Wasserdampf farblos übergeht und durch Einimpfen von Thymol völlig erstarrt. Das Product schmilzt wie Thymol bei $50-51^{\circ}$ und stimmt mit diesem auch in den chemischen Reactionen völlig überein. So löst es sich in Kalilauge und wird durch Kohlensäure wieder abgeschieden; beim Zusatz von Eisenchlorid wird es für sich nicht gefärbt, giebt aber damit nach Ueberführung in die Sulfonsäure die bekannte violette Färbung u. s. w.

Von der sichergestellten Formel des Thymols aus lässt sich auf die Constitution des Dibrommenthons und Menthons mit ziemlicher Sicherheit zurückschliessen und dürften die Reactionen in folgender Weise zu formuliren sein:



Die als Zwischenproduct angenommene Ketonform des Thymols zu erhalten ist bis jetzt nicht gelungen. Um die Wirkung von Säure zu mässigen und dadurch vielleicht eine Umlagerung zu ver-

hindern, wurde das Chinolin aus dem Reaktionsgemisch, statt mit Salzsäure, mit Pikrinsäure entfernt. Indess resultirte auch hierbei direct Thymol.

Durch die glatte Ueberführung von Menthon in Thymol ist in noch augenfälliger Weise als durch die im letzten Heft dieser Berichte (S. 314) veröffentlichten Versuche von E. Jünger und A. Klages nachgewiesen, dass Menthol in Parastellung Methyl und Isopropyl enthält und das Sauerstoffatom sich in Nachbarstellung zum Isopropyl befindet.

Die Versuche werden fortgesetzt, auch ist eine Arbeit über die Bromderivate der Ketomenthylsäure und die Umlagerung der Menthoximsäure im Gange.

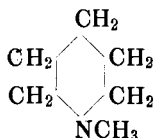
77. A. Ladenburg: Zur Constitution des Tropins.

(Eingegangen am 24. Februar.)

Um neue Beweise für Merling's Auffassung des Tropins beizubringen, hat Willstätter neuerdings (diese Berichte 28, 3271) die Tropinsäure nach Hofmann's Methode aufgespalten. Er will durch die dabei gewonnenen Resultate den Nachweis erbringen, dass die Tropinsäure noch den Piperidinring und den Stickstoff tertiär gebunden enthält, während ich dafür eine offene Kette mit secundärem Stickstoff angenommen hatte.

Soweit sich Willstätter's Deductionen um diesen Punkt handeln, sind sie vollständig verfehlt. Sie beruhen auf einem Missverständniss der Hofmann'schen Reaction und der Erklärung, die ich davon gegeben habe.

Bei der Hofmann'schen Reaction verhält sich nämlich die am Stickstoff substituirte Piperidinbase, die wir als tertiär anzusehen gewohnt und berechtigt sind, z. B. das Methylpiperidin



wie eine secundäre Base mit offener Kette, d. h. wie $\text{NHCH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH} : \text{CH}_2$, da es bei der Methylierung in Dimethylpiperidin $\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ und dann in Trimethylpiperidylammoniumjodid übergeht.

Da sich nun die Tropinsäure ganz ähnlich wie Methylpiperidin verhält, so liefern Willstätter's Versuche nur neue Argumente zu Gunsten meiner Ansicht über jene Säure. Und zwar sind diese