

Die Beobachtungen von Barbier und Bouveault weisen auf die Möglichkeit hin, dass Pulegol sich unter gewissen Bedingungen — vielleicht spontan beim Sieden — theilweise in das isomere, niedriger siedende Menthon umlagert.

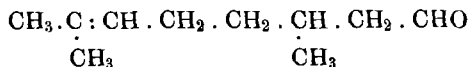
Wenn diese Vermuthung sich als zutreffend erweist, dürften die von uns beobachteten Siedepunktunterschiede zwischen Isopulegol und Pulegol, Isopulegon und Pulegon eine sehr einfache Erklärung finden und von den durch die vorstehende Untersuchung aufgeworfenen Fragen die einzige noch nicht völlig gelöste in sehr befriedigender Weise beantwortet werden.

Wir stellen alsbald weitere Versuche zur Aufklärung des Sachverhalts an.

164. Ferd. Tiemann und Paul Krüger: Ueber zwei sauerstoffhaltige Basen aus Citronellaldoxim.

(Eingegangen am 21. März.)

Die Feststellung der Constitution des Citronellals



und der geführte Nachweis¹⁾, dass dasselbe unter Ringschliessung leicht in eine Verbindung umgewandelt wird, welche mit dem Pulegol wahrscheinlich identisch und jedenfalls structuridentisch ist, verleihen einigen Versuchen ein erhöhtes Interesse, die wir schon vor mehreren Jahren angestellt haben und welche wir deshalb jetzt mittheilen.

Amino - 4 - menthon?

(Methyl-1-methoäthyl-4-amino-4-cyclohexanon-5.)

Wenn man Citronellaldoxim in mindestens 40procentiger Schwefelsäure löst und die Flüssigkeit mehrere Stunden stehen lässt, so wird bei dem Verdünnen mit Wasser nicht mehr das unveränderte Aldoxim gefällt, sondern erst der alkalisch gemachten Lösung entzieht Aether eine mit dem Citronellaldoxim isomere Base, welche mit mehrbasischen Säuren gut krystallisirende, saure Salze bildet und unter 13 mm Druck bei 118° siedet, während Citronellaldoxim unter demselben Druck bei 135—134° übergeht.

Analyse: Ber. für C₁₀H₁₉NO.

Procente: C 71.01, H 11.27.

Gef. » » 69.30, » 11.27.

¹⁾ Siehe die vorstehende Mittheilung von F. Tiemann u. R. Schmidt.

Da die für Kohlenstoff angeführte Zahl zu niedrig ausgefallen ist, haben wir das unter 12 mm Druck bei 142° siedende Acetylderivat der Base, $C_{10}H_{17}O.NH.CO.CH_3$, welches sich durch Erhitzen der Verbindung mit Essigsäureanhydrid, Absieden des überschüssigen Essigsäureanhydrids und der gebildeten Essigsäure, sowie Waschen der ätherischen Lösung des Reactionsproductes zuerst mit verdünnter Alkalilauge und sodann mit verdünnter Weinsäure leicht rein erhalten lässt, nochmals analysirt:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{21}NO_2$.

Procente: C 68.25, H 9.95.
Gef. » » 67.84, » 10.21.

Die beschriebene Base dürfte eine Ketonbase sein, denn sie geht unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen allem Anschein nach in eine Oxybase über.

Amino-4-menthol?

(Methyl 1-methoäthyl-4-amino-4-cyclohexanol-5).

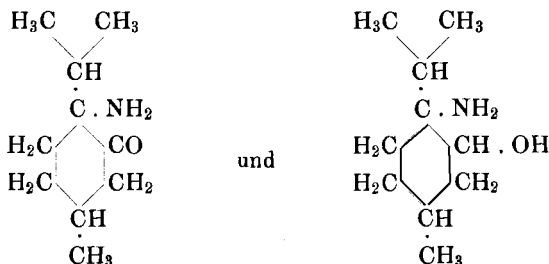
Eine Auflösung der Ketonbase in ca. 20procentiger Essigsäure wird mit Eisenfeile versetzt, wobei starke Erwärmung eintritt. Die Reaction wird auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die gebildete hydrirte Base wird aus der alkalisch gemachten Lösung im Dampfstrom abgetrieben. Sie ist in viel Wasser löslich und kann der stark alkalisch gemachten Lösung durch Aether entzogen werden. Wenn man aber eine wässrige Lösung der Base mit Kohlensäure sättigt, so wird sie daraus von Aether nicht mehr aufgenommen. Auch aus der Luft zieht die freie Base mit grosser Begierde Kohlensäure an. Wir haben sie daher nicht als solche, sondern in Form ihres Acetats analysirt. Die freie Base siedet unter 12 mm Druck bei 125°.

Das Acetat der hydrirten Base wird erhalten, wenn man eine Benzollösung derselben (1 Mol.) mit etwas weniger als 1 Mol. Eisessig versetzt und mit Ligroin fällt. Das Acetat, $C_{10}H_{21}NO, C_2H_4O_2$, lässt sich aus warmem, ligroinhaltigem Benzol umkrystallisiren und bildet feine, bei 137° schmelzende weisse Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{25}NO_3$.

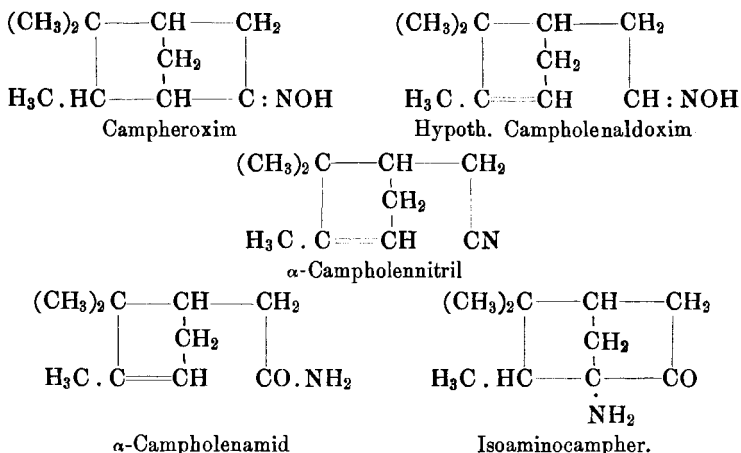
Procente: C 62.34, H 10.82.
Gef. » » 62.14, 62.19. » 10.84, 10.85.

Unseres Erachtens sind für die beiden beschriebenen Basen zunächst die Formeln:



in Betracht zu ziehen. Wir haben die beiden Verbindungen auch dementsprechend bezeichnet. Formeln und Namen bedürfen indessen der weiteren Begründung und sind daher mit allem Vorbehalt gegeben.

Uns interessirt die Bildung zumal der ersten Base von der Formel $C_{10}H_{19}NO$, auch deshalb, weil sie unseres Erachtens analog der Umwandlung von Campheroxim in Isoaminocampher¹⁾ erfolgt, welche durch die nachstehenden Formelbilder gekennzeichnet wird:



Die unter Bildung einer Ketonbase erfolgende innere Ringschliessung eines ungesättigten Säureamids scheint mithin in der Terpen- und Camphergruppe des Oefteren einzutreten.

165. Fr. Mahla und Ferd. Tiemann: Ueber Terpenylsäure.

[Aus dem Berliner l. chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Februar von Hrn. Tiemann.)

Bei dem Abbau der zur Terpengruppe gehörigen Verbindungen begegnet man des Oefteren den beiden Lactonsäuren: Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$, und Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$. Ihre Bildung ist in manchen Fällen für die Beurtheilung der Constitution der abgebauten Verbindung von wesentlicher Bedeutung.

Wir halten es daher für zweckmässig, hierunter diejenigen Versuche kurz zu erläutern, welche nach unserem Dafürhalten zur völligen Aufklärung der chemischen Natur der Terebinsäure und Terpenylsäure geführt haben. Wir bemerken dabei aber ausdrücklich, dass wir

¹⁾ Diese Berichte 28, 1079 und 2168.