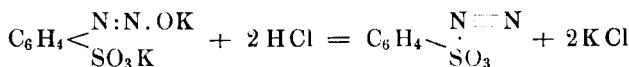


Auch hier unterscheiden sich Syn-Salz und Anti-Salz durch das Verhalten ihrer wässrigen Lösungen gegen Salzsäure. Das Syn-Salz wird wie das der Para-Reihe erst durch Zusatz von annähernd zwei Mol. Salzsäure neutral; das Antisalz wird durch Salzsäure zuerst deutlich sauer und erst langsam wieder neutral. Die Rückverwandlung in die Diazoniumsulfonsäure



erfolgt also auch hier in der Syn-Reihe mit unmeßbarer, bei der Anti-Reihe mit messbarer Geschwindigkeit.

198. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

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

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Adolf Baeyer und Bertram Prentice: Beiträge zur Geschichte des Pulegons.

In einer Mittheilung über denselben Gegenstand haben Baeyer und Henrich ein neues Derivat des Pulegons, das Nitrosopulegon beschrieben¹⁾. Da dieser Körper ein auffallendes Verhalten gegen Alkalien zeigte, haben wir die Untersuchung weiter fortgesetzt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass derselbe zu der Klasse der Bisnitrosoverbindungen gehört, aber insofern von den bisher bekannten abweicht, dass er bei der Spaltung sowohl eine Bisnitrosylsäure als auch ein Oxim zu liefern im Stande ist, während die früher untersuchten Glieder dieser Reihe entweder — falls sie tertiär waren — selbstverständlich nur die Bisnitrosylsäure, oder — wenn secundär — nur Oxime geliefert haben.

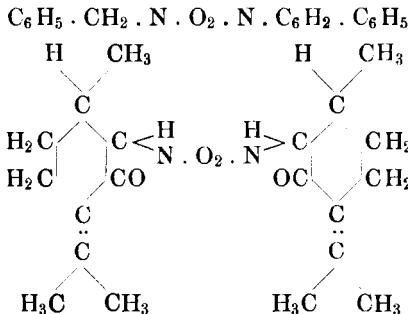
Das Bisnitrosopulegon wird nämlich von Salzsäure mit grösster Leichtigkeit in eine Bisnitrosylsäure und ein chlorhaltiges aber stickstofffreies Product gespalten. Alkalien führen es dagegen augenblicklich in ein Product über, welches dem ganzen Verhalten nach ein Orthoisotrosoketon sein dürfte. Allerdings gelang es nicht, nach bekannten Methoden daraus ein Orthodiketon darzustellen, da immer Verharzung eintrat, indessen erklärt sich dieses Verhalten wohl zur Genüge durch das Vorhandensein einer benachbarten Doppelbindung.

Betrachtet man nun diese Reactionen vom Standpunkte der Semmler'schen Formel aus, welche durch die neusten Untersuchungen von Wallach²⁾ eine weitere Stütze gefunden hat, so gelingt es für

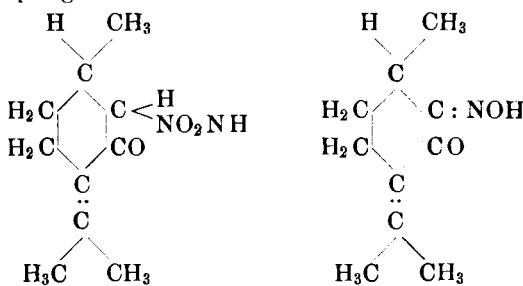
¹⁾ Diese Berichte 28, 652.

²⁾ Ann. d. Chem. 289, 337.

das auffallende Verhalten des Bisnitrosopulegons eine befriedigende Erklärung zu geben. Zu diesem Zweck stellen wir die Formeln des Bisnitrosopulegons und des Bisnitrosobenzyls von Behrend und König¹⁾ nebeneinander.



In dem Bisnitrosobenzyl ist die Bisnitrosogruppe $-\text{NO}_2\text{N}-$ auf beiden Seiten sehr fest mit Kohlenwasserstoffgruppen verbunden, es kann daher nicht auffallen, dass die Sprengung nur in der Mitte erfolgt, welche wahrscheinlich zunächst zu einer wahren secundären Nitrosoverbindung führt, die dann spontan in eine Isonitrosoverbindung — das Benzaldoxim — übergeht. Im Bisnitrosopulegon ist dagegen die Bisnitrosogruppe an ein der Ketongruppe benachbartes Methylen gebunden, dessen Wasserstoffatome bekanntlich sehr beweglich sind. Es genügt daher zur Erklärung der Bildung einer secundären Bisnitrosylsäure anzunehmen, dass der Anheftepunkt der Bisnitrosogruppe der Salzsäure gegenüber lockerer ist, als das innere Gefüge der Bisnitrosogruppe. So erklärt sich ungezwungen die Spaltung des Bisnitrosopulegons durch Säuren in Bisnitrosylsäure, durch Alkalien in Isonitrosopulegon:

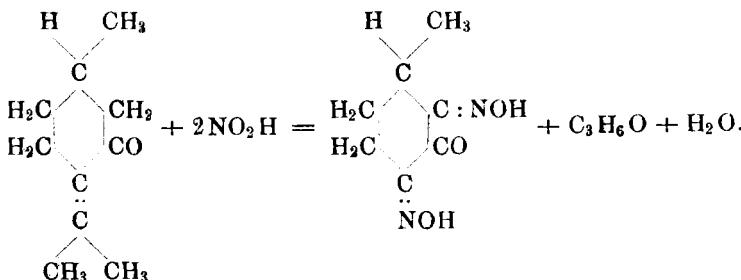


Wenn man das Nitrosochlorid energischer einwirken lässt, so wird die Gruppe C_3H_6 , wahrscheinlich als Aceton, abgespalten und durch die Isonitrosogruppe ersetzt, ein Verhalten, welches, nach den oben angeführten Versuchen Wallach's über die Hydrolyse des

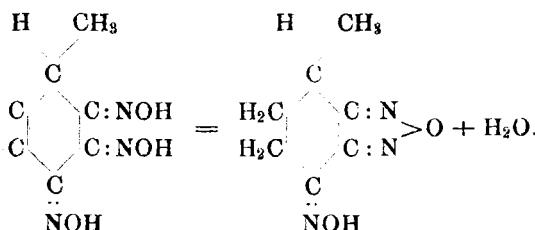
¹⁾ Ann. d. Chem. 263, 212.

Pulegons in Aceton und ein Keton mit 7 Atomen Kohlenstoff, nicht auffallen kann. Der so entstandene Körper ist ein Dioxim. Es folgt dies aus der Bildung eines Diacetats und der ziemlich grossen Löslichkeit der Substanz in den Lösungsmitteln mit Wahrscheinlichkeit, da die Bisnitrosoverbindungen sich meist durch grosse Schwerlöslichkeit auszeichnen.

Die Bildung des Dioxims aus dem Pulegon erklärt sich folgendermaassen:



Das Dioxim liefert endlich mit Hydroxylamin ein Trioxim, welches aber in Form eines Anhydrids auftritt:



Experimenteller Theil.

Bisnitroso-pulegon.

Ein Gemisch von 50 g Pulegon, 50 g Ligroin und 25 g Amylnitrit wird mit 10 Tropfen conc. Salzsäure versetzt. Unter Erwärmung, die durch Abkühlen mit Eiswasser möglichst verhindert werden muss, scheiden sich fast sofort farblose feine Nadeln ab, die nach 10 Minuten abfiltrirt, mit Ligroin gewaschen und auf eine Thonplatte gebracht wurden. Wenn man die ursprüngliche Flüssigkeit während des Filtrirens durch Anwendung eines Kältegemisches möglichst kalt erhält, kann man diese Operation mehrmals wiederholen, indem man 10 Tropfen Salzsäure von neuem zusetzt und abfiltrirt, sowie die Menge der ausgeschiedenen Nadeln nicht mehr zunimmt. Auf diese Weise konnten aus 50 g Pulegon 6 g oder 10 pCt. an Bisnitroso-pulegon in Form sehr feiner, weisser Nadeln gewonnen werden.

Die Mutterlange, welche bei einer gut geleiteten Operation eine hellgrüne Farbe besitzt, kann noch beträchtliche Mengen des weiter unten beschriebenen Dioxims liefern. Zu diesem Zwecke wird sie im Kältegemisch zunächst sehr gut abgekühlt, weil sonst starke Erwärmung unter Gasentwicklung eintritt, was zur Folge hat, dass nichts Krystallinisches mehr abgeschieden werden kann. Setzt man nun noch abwechselnd kleinere Portionen Amylnitrit — im Ganzen 25 g — und 10 Tropfen Salzsäure hinzu, so scheiden sich körnige Krystalle ab, die abfiltrirt und mit Ligroin gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 15 g aus 50 g Pulegon oder 26 pCt.

Das Bisnitrosopulegon ist unlöslich in Wasser, Ligroin und Aether, etwas löslich in Alkohol und Chloroform. Zur Entfernung einer geringen Menge eines chlorhaltigen Körpers wurde es mit wenig Chloroform angerieben, auf ein Filter gebracht und wiederholt mit Aether gewaschen. Nach dem Trocknen im Vacuum gab es bei der Analyse genau auf die Formel $C_{20}H_{30}N_2O_4$ stimmende Zahlen:

Ber. Procente: C 66.29, H 8.28, N 7.73.
Gef. » » 66.11, » 8.47, » 8.02.

Isonitrosopulegon.

Bisnitrosopulegon wird unter starker Wärmeentwicklung von Natronlauge augenblicklich in Isonitrosopulegon verwandelt. Da hierbei aber ein Theil der Substanz verharzt wird, empfiehlt es sich, Ammoniak anzuwenden und folgendermaßen zu verfahren. 5 g Bisnitrosopulegon werden mit Aether übergossen, 5—10 Tropfen Ammoniak hinzugefügt und stehen gelassen. Wenn Alles gelöst ist, wird die ätherische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und zum Verdunsten hingestellt. Das so erhaltene krystallinische, aber noch etwas schmierige Isonitrosopulegon wird in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und durch fractionirtes Ausfällen mit Kohlensäure gereinigt. Isonitrosopulegon krystallisiert in strohfarbenen kurzen Nadeln, welche sich bei 122—127° zersetzen. Es ist löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin und kaltem Wasser, und kann am besten aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe und wird durch Kohlensäure ausgefällt.

Die Analyse führt zu der Formel $C_{10}H_{15}NO_2$:

Ber. Procente: C 66.29, H 8.28, N 7.73.
Gef. » » 66.22, » 8.40, » 8.04.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure giebt das Isonitrosopulegon perlmutterglänzende stickstoffhaltige Blättchen, welche wegen der geringen Ausbeute — 10 pCt. — nicht untersucht werden konnten.

Pulegondioximhydrat.

Um zu zeigen, dass in dem Isonitrosopulegon noch eine Ketongruppe enthalten ist, wurde dasselbe mit Hydroxylamin behandelt unter Zusatz von Alkohol und Bicarbonat. Nach dem Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade krystallisierte das Dioxim aus. Dasselbe ist in Ammoniak nicht löslich, wohl aber in Natronlauge und wird durch Kohlensäure aus dieser Lösung in langen prismatischen Nadeln gefällt. In Lösungsmitteln ist es schwer löslich, am leichtesten noch in Eisessig.

Zur Analyse wurde die Substanz mit Wasser ausgekocht und mit Alkohol und Aether gewaschen. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{18}N_2O_3$, das Dioxim nimmt daher ein Molekül Wasser auf genau wie das Pulegonoxim, wodurch bewiesen wird, dass Bisnitrosopulegonoxim und Isonitrosopulegon Derivate des unveränderten Pulegons sind.

Ber. Procente: C 56.07, H 8.41, N 13.08.

Gef. » » 55.86, » 8.57, » 13.11.

Pulegontbisnitrosylsäure.

Als Bisnitrosopulegon mit dem siebenfachen Gewicht Aether, der bei 0° mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt war, übergossen wurde, löste es sich in kurzer Zeit auf. Die Flüssigkeit wurde auf Eis gegossen, mit mehr Aether aufgenommen und mit Sodalösung behandelt. Aus letzterer fällt die Bisnitrosylsäure in schönen glänzenden Blättchen. Durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Ligroin wird sie in feinen, farblosen, bei $115-116^\circ$ schmelzenden Nadeln gewonnen. Die Substanz enthält kein Chlor, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, löslich in heißem Wasser und heißem Ligroin, schwerlöslich in den beiden letzteren Lösungsmitteln in der Kälte.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{16}N_2O_3$:

Ber. Procente: C 56.6, H 7.54, N 13.2.

Gef. » » 56.64, » 7.67, » 13.46.

Die Pulegontbisnitrosylsäure zeigt die für die Bisnitrosylsäuren charakteristische Reaction, indem sie in Soda gelöst auf Zusatz von unterchlorigsaurem Natron einen aus Nadeln bestehenden Niederschlag gibt, der sich wie Bisnitrosopulegon verhält.

Chlorpulegon.

Die ätherische Flüssigkeit, welche durch Sodalösung von der gebildeten Bisnitrosylsäure befreit war, hinterliess beim Verdunsten ein zum Theil krystallinisch erstarrendes Oel. Die Krystalle wurden auf Thon gebracht und aus Alkohol, in dem sie ziemlich leicht löslich waren, umkrystallisiert. Die erhaltenen langen Nadeln schmelzen bei $124-125^\circ$, sind in Wasser unlöslich, leicht löslich in den andern ge-

bräuchlichen Lösungsmitteln. Die Menge war zu gering für eine Analyse und weitere Untersuchung, indessen ist kein Zweifel vorhanden, dass es ein in der Stellung 2) chlorirtes Pulegon oder ein Chlorhydrat dieser Verbindung ist.

Diisonitroso-Methylcyclohexanon.

Dieser Körper, welcher wie oben beschrieben, als Nebenproduct bei der Darstellung des Bisnitrosopulegons gewonnen wird, ist in heissem Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten in warzigen Massen ab. Zur Reinigung wurde derselbe in Eisessig gelöst, und die nach dem Verdunsten des Eisessigs über Kalk erhaltene Krystallmasse zuerst mit Ligroin und dann mit Aether gewaschen. Beim Erhitzen fängt er bei 170° an sich zu bräunen und zersetzt sich bei 190° .

Die Analyse führte zu der Formel $C_7H_{10}N_2O_3$:

Ber. Procente:	C 49.41,	H 5.88,	N 16.47.
Gef.	» 49.11, 49.59,	» 5.78, 6.08,	» 16.59, 16.53.

Der Körper ist daher nicht ein Derivat des Pulegons, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach eine Diisonitrosoverbindung des von Wallach durch Elektrolyse des Pulegons erhaltenen Methylcyclohexanons¹⁾. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung.

Diacetat des Diisonitroso-Methylcyclohexanons.

Als der Körper mit Essigsäureanhydrid fünf Minuten gekocht wurde, hinterblieb nach dem Verjagen des Essigsäureanhydrids eine krystallinisch erstarrende Masse, die nach dem Aufbringen auf eine Thonplatte in Chloroform gelöst und mit Ligroin gefällt wurde. Es wurden so strohfarbene Nadeln vom Schmp. $125-130^{\circ}$ erhalten, die leicht in Alkohol und Chloroform, schwieriger in Aether, in Ligroin nicht löslich sind.

Die Analyse führte zu der Formel eines Diacetates $C_{11}H_{14}N_2O_8$.

Ber. Procente:	C 51.96,	H 5.51,	N 11.02.
Gef.	» 51.83,	» 5.71,	» 11.25.

Anhydrid des Triisonitroso-Methylcyclohexans.

Wenn die oben beschriebene Substanz wirklich die Diisonitrosoverbindung eines Ketons ist, musste sie mit Hydroxylamin eine Triisonitrosoverbindung geben. Dies ist nun auch wirklich der Fall.

Als die Diisonitrosoverbindung in Alkohol gelöst und mit salzaurem Hydroxylamin und Bicarbonat über Nacht stehen gelassen wurde, krystallisierte nach dem Verdunsten des Alkohols ein neuer Körper in langen Nadeln aus. Er ist in Natronlauge leicht, in Am-

¹⁾ Lieb. Ann. 289, 338.

moniak schwerer löslich, und wird durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung ausgefällt. In heißem Wasser ist er löslich und scheidet sich beim Abkühlen in langen, farblosen Nadeln ab, leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin, schmilzt beim schnellen Erhitzen bei 128—129°.

Die Analyse führte zu der Formel $C_7H_9N_3O_2$, welche dem Anhydrid eines Trioxims entspricht:

Analyse: Ber. Procente: C 50.3, H 5.38, N 25.15.
Gef. » » 50.5, » 5.58, » 25.24.

Acetat des Anhydrids des Triisonitroso-Methylcyclohexans.

Die eben beschriebene Substanz lieferte beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetat. Nach einstündigem Kochen wurde das Essigsäureanhydrid durch mehrmaliges Eindampfen mit Alkohol verjagt, und der krystallinische Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Die in feinen farblosen Nadeln sich ausscheidende Substanz besitzt den Schmp. 139—140° und ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich mit Ausnahme von Ligroin.

Die Analyse führte zu der Formel $C_9H_{11}N_3O_3$:

Ber. Procente: C 51.67, H 5.26, N 20.09.
Gef. » » 51.27, » 5.40, » 20.31.

199. C. Paal: Ueber die Desamidirung des Glutinpeptons.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. April.)

Die Peptone und Propeptone verschiedenartigsten Ursprungs besitzen sämmtlich stark basischen Charakter, welcher sich in der Bildung beständiger, mineralsaurer Salze äussert.

Die eingehender untersuchten Chlorhydrate¹⁾ ebenso wie die brom- und jodwasserstoffsauren Salze sind im Gegensatze zu den freien Peptonen und Propeptonen durch ihre leichte Löslichkeit in abs. Aethyl- bzw. Methylalkohol ausgezeichnet und ermöglichen durch dieses Verhalten ihre Darstellung in reinem Zustande.

Neben den stark basischen Eigenschaften besitzen die Propeptone und Peptone auch Säurecharakter. Sie liefern unter geeigneten Bedingungen beständige, durch Kohlensäure nicht zerlegbare Metallsalze²⁾;

¹⁾ Diese Ber. 25, 1202, 27, 1827. H. Schrötter, Wiener Monatsh. f. Chem. 14, 612 u. 16, 609.

²⁾ Diese Ber. 27, 1839.