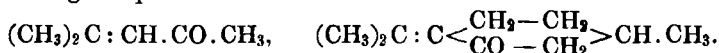


301. C. Harries und Georg Roeder:
Ueber Pulegonhydroxylamin.

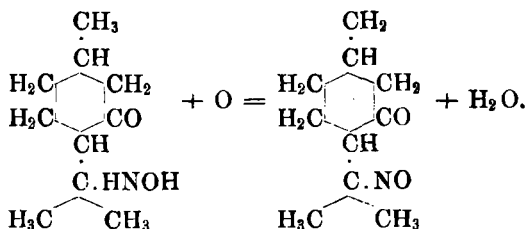
[Vorläufige Mittheilung aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Vom Pulegon sind drei Oxime bekannt; zwei davon sind isomer und besitzen die normale Formel, das dritte ist von Beckmann und Pleissner¹⁾ beschrieben und als Pulegonoximhydrat, $C_{10}H_{16}N.OH + H_2O$, bezeichnet worden. Da das Pulegon ein hemicyclisches Analogon des Mesityloxyds²⁾ ist, so war zu erwarten, dass sich die beiden Verbindungen in ihrem Verhalten gegen Hydroxylamin in jeder Beziehung entsprechen würden:



Die Untersuchung des Pulegonoximhydrats vom Schmp. 157°, welches man sowohl nach der Beckmann'schen als nach unserer Methode mit freiem alkoholischem Hydroxylamin in guter Ausbeute erhält, ergiebt für diese Substanz genau die gleichen Eigenschaften wie für das Diacetonhydroxylamin. Es liefert ein schönes, aus Wasser in dicken Prismen krystallisirendes Oxalat (vom Schmp. 145° unter Zersetzung), reducirt, wie Beckmann schon beobachtete, Fehling'sche Flüssigkeit beim mässigen Erwärmen und liefert bei der Oxydation in wässrig-alkoholischer Lösung eine tief saphirblaue Färbung unter Bildung eines wahren Nitrosokörpers. Dem Pulegonoximhydrat kommt demnach die in der folgenden Gleichung benutzte Formel zu:



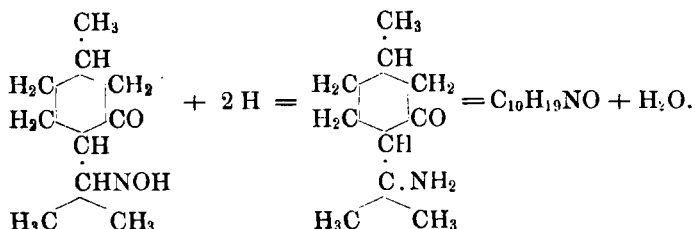
Das 8-Nitrosomenthon schmilzt bei ca. 35°. Bei Behandlung mit Salpetersäure unter bestimmten Bedingungen erhält man daraus einen Nitrokörper, das 8-Nitromenthon vom Schmp. 80°. Beckmann und Pleissner haben das Pulegonoximhydrat seinerzeit zu einem sauerstoffhaltigen Amin reducirt. Jetzt erklärt sich dies anormale Verhalten des Pulegonoximhydrats in einfacher Weise. Wie aus Triacetondihydroxylamin³⁾ das Heintz'sche Triacetondiamin mit Zink

¹⁾ Ann. d. Chem. 262, 6.

²⁾ Siehe Harries u. Jablonski, diese Berichte 31, 1371.

³⁾ Harries und Lehmann, diese Berichte 30, 2733.

und rauchender Salzsäure entsteht, bildet sich aus dem Pulegonhydroxylamin mit Jodwasserstoffsäure das 8-Aminomenthon:



Da das Pulegonamin leicht Ammoniak abspaltet und, wie Beckmann und Pleissner gezeigt haben, Pulegon regeneriert, gleicht es in seinem Verhalten durchaus dem Diacetonamin, welches sehr leicht in die Componenten Ammoniak und Mesityloxyd zerfällt.

Wir sind im Begriff, die Reactionen des Pulegonhydroxylamins nach verschiedenen Richtungen hin zu verfolgen.

Auch die Untersuchung der Reduction des Pulegons haben wir in Angriff genommen und haben dabei einen Körper vom Schmp. 116—117° isolirt, der wahrscheinlich die Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O})_2$ besitzt.

302. C. Harries: Ueber Oxydation des Oxaminocarvoxims.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor kurzer Zeit¹⁾ habe ich mitgetheilt, dass bei der Oxydation des Oxaminocarvoxims nicht wie beim Oxaminomethyleyclohexenonoxim eine blaue Farbenreaction eintritt. Es war interessant, zu erfahren, welcherlei Producte bei dieser Oxydation entstehen.

Das Oxaminocarvoxim wird erhalten durch Einwirkung von 2 Mol. freiem Hydroxylamin auf 1 Mol. Carvon in methylalkoholischer Lösung. Der Methylalkohol wird nach 8-tägigem Stehen im Vacuum möglichst abgedampft, der syrupöse Rückstand in absolutem Aether aufgenommen und mit einer absolut ätherischen Lösung von wasserfreier Oxalsäure gefällt. Hierbei scheidet sich das Oxalat des Oxaminocarvoxims in krystallinischem Zustand ab. Zur Reinigung kann es aus Alkohol und Aether umkrystallisirt werden, es schmilzt dann gegen 122—125° unter Zersetzung. Um die Base daraus zu gewinnen, löst man das Salz in Wasser und setzt mit Kaliumcarbonat in Freiheit. Es wird dann ein dicker, lichtgelber, in Wasser schwer löslicher Syrup erhalten, der bisher nicht zum Erstarren zu bringen

¹⁾ Diese Berichte 31, 1381.