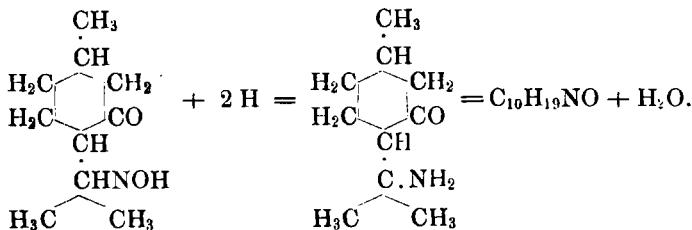


und rauchender Salzsäure entsteht, bildet sich aus dem Pulegon-hydroxylamin mit Jodwasserstoffssäure das 8-Aminomenthon:



Da das Pulegonamin leicht Ammoniak abspaltet und, wie Beckmann und Pleissner gezeigt haben, Pulegon regenerirt, 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 Zeit<sup>1)</sup> habe ich mitgetheilt, dass bei der Oxydation des Oxaminocarvoxims nicht wie beim Oxaminomethylcyclohexenonoxim 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 umkrystallisiert 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

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1381.

war. Von Säuren und Alkalien wird er leicht aufgenommen, Fehling'sche Flüssigkeit reducirt er ausserordentlich stark in der Kälte. Dieser Syrup giebt ein wohlkristallisiertes Pikrat vom Schmp. 150—151°.

Analyse des in vacuo getrockneten Salzes:

0.2081 g Sbst.: 0.0988 g H<sub>2</sub>O und 0.3458 g CO<sub>2</sub>.

0.2336 g Sbst.: 33 ccm N (762.5 mm, 20.5°).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH. Ber. C 44.96, H 4.91, N 16.39.

Gef. » 45.31, » 5.27, » 16.35.

Die Ausbeute an Oel, aus dem Oxalat in Freiheit gesetzt, beträgt ca. 90 g aus 100 g Carvon. Beim mässigen Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird eine Hydroxylamingruppe abgespalten und Carvoxim gebildet, genau wie Wallach<sup>1)</sup> beobachtet hat, dass das Oxaminocarvenonoxim in Carvenonoxim übergeht.

Wallach<sup>2)</sup> und Schrader haben bei der Darstellung ihrer bei 173—174° schmelzenden Verbindung von der Zusammensetzung eines Oxaminoxims zunächst einen zähflüssigen Syrup enthalten, der erst nach monatelangem Stehen Krystalle abschied; ich glaube, dass dieser Syrup mit der von mir untersuchten Verbindung identisch ist.

Um die Oxydation zu verfolgen, genügte das Oel. Zu dem Ende werden 50 g Oxaminocarvoxim in 1000 g Wasser heiss gelöst und in die kochende Flüssigkeit allmäthlich ein Ueberschuss, ca. 300—400 g, an gelbem Quecksilberoxyd eingetragen. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Abkühlen eine reichliche Menge feiner weisser Nadeln aus, welche zwischen 160—170° schmelzen. Dieselben bestehen aus einem Gemisch mehrerer Substanzen, die man durch absoluten Alkohol trennen kann. Der eine Körper ist darin schwer löslich und schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei ca. 194° unter Zersetzung, er reducirt noch in der Wärme Fehling'sche Lösung. Der andere verbleibt in der Mutterlauge und wird daraus durch Eindampfen gewonnen. Dies ist der Hauptanteil. Die Verbindung schmilzt bei 153—155°, krystallisiert in Pyramiden und reducirt Fehling'sche Lösung nicht mehr. Sie besitzt die Zusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und die Eigenschaften eines Dioxims.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0.1714 g Sbst. gaben 21.6 ccm N (759 mm, 23°).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 14.29. Gef. N 14.26.

Kocht man diese Substanz mit verdünnter Schwefelsäure, so giebt sie leicht den Stickstoff in Form von Hydroxylamin ab und geht in einen in schönen glänzenden Prismen krystallisirenden Körper von sauren Eigenschaften über, der die Zusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> besitzt und bei 193—194° schmilzt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 277, 125.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 279, 367.

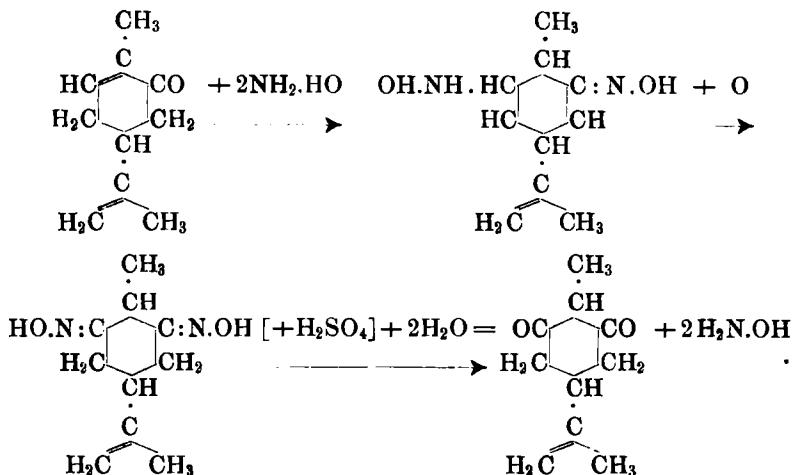
Analyse des bei 105° getrockneten Körpers:

0.2276 g Sbst. gaben 0.1752 g H<sub>2</sub>O und 0.5996 g CO<sub>2</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.29, H 8.43.

Gef. » 71.84, » 8.55.

Ich erkläre den Vorgang der Oxydation in folgender Weise:



Das neue Product würde ein Derivat des Merling'schen Dihydroresorcins sein und als solches saure Eigenschaften besitzen. Ich habe die von mir ausgeführten Versuche in Vorliegendem kurz skizzirt, um mir ein ungestörtes Weiterarbeiten auf diesem Gebiet zu sichern.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass unter veränderten Bedingungen, andere Producte der Oxydation entstehen.

**303. Rubin Blank: Eine neue, allgemeine Synthese von Indigofarbstoffen<sup>1)</sup>.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. Juni.)

Die klassischen Indigosynthesen Adolf v. Baeyer's gehen bekanntlich sämmtlich vom Orthonitrobenzaldehyd oder demselben nahestehenden Verbindungen aus. Die Schliessung des Indoxylringes findet bei ihnen stets an der aliphatischen Seitenkette statt.

<sup>1)</sup> Der thatsächliche Inhalt dieser Mittheilung wurde im Jahre 1896 (August-September) in den wichtigsten Staaten zur Patentirung angemeldet; einige Patente sind inzwischen ertheilt worden. — Mit dem wissenschaftlichen Berichte zögerte ich so lange, weil ich die Absicht hatte, denselben in