

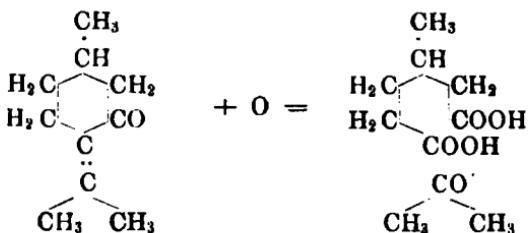
496. C. Harries und Georg Roeder: Ueber Pulegon und Isopulegon.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 16. November; mitgetheilt in der Sitzung am 27. Februar von Hrn. C. Harries.)

Die ätherischen Oele von *Mentha pulegium* und *Hedeoma pulegoides*, welche unter den Namen Polei-Oel in den Handel kommen, enthalten als wesentlichen Bestandtheil ein Keton, welches zuerst von Beckmann und Pleissner¹⁾ einer eingehenden Untersuchung unterzogen und Pulegon genannt worden ist. Drei wichtige Reactionen dieses Ketons haben die genannten Forscher festgestellt und für seine Constitutionsbestimmung zu benutzen versucht. Sie fanden erstens: dass das Product ein Hydroxylaminderivat liefert, welches die Elemente des Wassers mehr als ein gewöhnliches Oxim, und zwar in chemisch gebundener Form enthält. Zweitens: Pulegon lagert mit grosser Leichtigkeit Bromwasserstoff an; die Zahl der aufgenommenen Bromatome weist auf die Gegenwart einer doppelten Bindung hin. Drittens: durch Reduction lässt sich das Pulegon in ein Gemenge von Alkoholen überführen, aus welchem vermittelst des Benzoates unschwer das gewöhnliche Menthol isolirt werden kann. Hiermit war der nahe Zusammenhang des Pulegons mit den Ketonen der Menthonreihe dargethan.

Semmler²⁾ hat später diejenige Constitutionsformel für das Pulegon aufgestellt, die wir heute als die richtige ansehen. Er hatte nämlich gefunden, dass dies Keton bei der Oxydation in Aceton und β -Methyladipinsäure zerfällt. Seine Beobachtung erklärte er durch folgendes Schema:



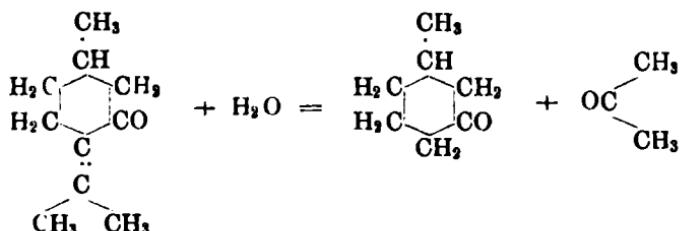
Für letztere Formel wurden durch Wallach³⁾ weitere Stützpunkte gewonnen, indem er zeigte, dass Pulegon durch Behandlung mit wasserfreier Ameisensäure oder Erhitzen mit Wasser in Aceton und Methylcyclohexanon zerfällt. Diese Reaction würde sich nach

¹⁾ Ann. d. Chem. 262, 1.

²⁾ Diese Berichte 25, 3515.

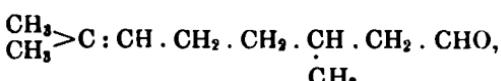
³⁾ Ann. d. Chem. 289, 338.

der oben angenommenen Formel für das Pulegon in folgender Weise deuten lassen:



Nach diesen Untersuchungen gehört das Pulegon in die Klasse der $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketone.

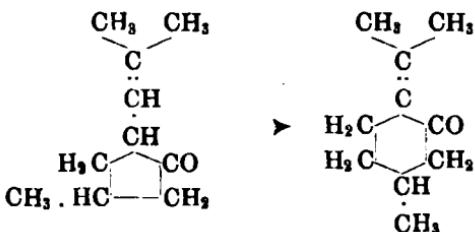
Tiemann und Schmidt haben zu Anfang des Jahres 1897¹⁾ aus Citronellal durch Condensation mit Essigsäureanhydrid einen cyclischen secundären Alkohol und aus diesem durch Oxydation ein Keton erhalten, welches, dem Pulegon isomer, überraschender Weise die gleichen Spaltungsreactionen ergab, welche früher für die Constitutionsbestimmung des Pulegons entscheidend gewesen waren, das sich aber dennoch als verschieden vom Pulegon erwies. Das Isopulegon, so nannten die Entdecker ihr Keton, lieferte genau wie Pulegon bei der Hydrolyse Aceton und Methylcyclohexanon und bei der Oxydation Aceton und β -Methyladipinsäure. Dagegen unterschied sich Isopulegon vom Pulegon hauptsächlich in 3 Punkten. Es verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit; bei der Reduction wird es unter den gleichen Bedingungen wie Pulegon nicht in Menthol übergeführt, drittens lässt sich daraus kein wasserhaltiges Hydroxylaminderivat darstellen. Indessen wird Isopulegon durch Schütteln mit Baryt in Pulegon verwandelt, während die Rückverwandlung von Pulegon in Isopulegon nicht ermöglicht werden konnte. Es lagen also in Pulegon und Isopulegon zwei Körper vor, isomer, beide in gleicher Weise spaltbar und doch chemisch verschieden, der eine in den andern sich verwandelnd. Die derzeitigen Structurformeln schienen zur Erklärung dieser Verhältnisse nicht mehr ausreichend. Tiemann und Schmidt stellten, um diese merkwürdige Isomerie zu deuten, folgende Hypothese auf. Sie glaubten annehmen zu sollen, dass Citronellal, welches nach früheren Untersuchungen²⁾ folgendermaassen formulirt werden muss:



¹⁾ Diese Berichte 30, 22.

²⁾ Semmler, diese Berichte 24, 208 und 26, 2254.

sich zunächst zu einem fünfgliedrigen Ring condensire, und dass in dem so entstehenden Isopulegon die Neigung zur Umlagerung in einen Sechsring vorhanden sei.



Durch die Annahme solcher Unterschiede in der Configuration konnte man das von einander abweichende physikalische Verhalten der beiden Ketone erklären. Denn die Siedepunktsdifferenzen der bisher bekannten Pentanone und Hexanone stehen in dem gleichen Verhältniss wie diejenigen von Pulegon und Isopulegon, d. h. Isopulegon siedet unter gleichem Druck etwa 10° niedriger als Pulegon.

In einer Reihe früherer Untersuchungen hat der Eine¹⁾ von uns über verschiedene neue Reactionen berichtet, die sich gut zu Constitutionbestimmungen der ungesättigten Ketone verwerthen lassen. Es war interessant, Pulegon und Isopulegon mit ihrer Hülfe zu vergleichen. Ein Resultat dieser Untersuchung haben wir bereits kurz²⁾ mitgetheilt. Die Verbindung, welche Beckmann und Pleissner als wasserhaltiges Pulegonoxim beschrieben haben, ist ein Hydroxylamin, entstanden durch Anlagerung von Hydroxylamin an die doppelte Bindung des Pulegons, wir nannten es Pulegonhydroxylamin. Bei der Oxydation geht dasselbe zunächst in einen wahren Nitrosokörper und weiter in ein Nitroproduct über. Das durch Reduction aus dem Pulegonhydroxylamin entstehende sauerstoffhaltige Amin ist ein Ketamin. Bei vorsichtiger Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung oder Aluminiumamalgam wandelt sich das Pulegon zum grössten Theil in ein Gemenge dimolekularer Verbindungen um, aus dem eine schön krystallisirende Substanz sich abscheidet, welche bisher übersehen wurde. Dieselbe gehört jedenfalls in die Körperklasse der durch Reduction der $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketone entstehenden Di-ketone oder deren Derivate.

Dagegen giebt, wie schon Tiemann und Schmidt gefunden und wie wir nochmals nachgeprüft haben, Isopulegon mit Hydroxylamin kein Additionsproduct, sondern ein normales Oxim. Bei Einhaltung der oben geschilderten Reductionsbedingungen wird das Isopulegon

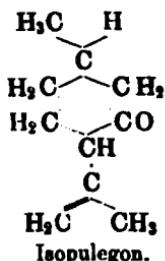
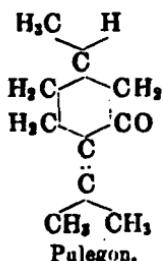
¹⁾ Diese Berichte 29, 380 und 2121. Ann. d. Chem. 296, 295. Diese Berichte 30, 230, 2726; 31, 1372, 1810; 32, 1315 ff.

²⁾ Diese Berichte 31, 1809.

nicht verändert, die doppelte Bindung und die Ketongruppe bleiben intact.

Also unterscheiden sich Pulegon und Isopulegon wesentlich: Pulegon giebt mit Hydroxylamin Pulegonhydroxylamin. Isopulegon giebt Isopulegonoxim. Pulegon wird mit Aluminiumamalgam quantitativ reducirt zu bimolekularen Producten. Isopulegon bleibt bei dieser Reduction unverändert.

Schon früher¹⁾ ist die Vermuthung ausgesprochen worden, dass nur die doppelte Bindung in « β Stellung zur Carbonylgruppe befähigt sei, Hydroxylamin zu addiren und bei der Reduction in bimolekulare Producte überzugehen²⁾, dass sich dagegen Ketone, bei denen die doppelte Bindung weiter von der Carbonylgruppe entfernt ist, diesen Reactionsmitteln gegenüber normal verhalten, d. h. dass sie wie gesättigte Ketone reagiren. Aus dieser Erwägung wurde von uns für Isopulegon, abweichend von Tiemann, die folgende Formel in Betracht gezogen:³⁾



Isopulegon lässt sich leicht in Pulegon umwandeln; der umgekehrte Versuch, Pulegon in Isopulegon umzulagern, ist bisher nicht gegückt. Entsprach die von uns angenommene Formel der Wirklichkeit, so sollte man Pulegon unter geeigneten Bedingungen in Isopulegon verwandeln können. Das Nächstliegende war, Pulegon in Hydrobrompulegon überzuführen und aus diesem durch vorsichtige Abspaltung von Bromwasserstoff Isopulegon zu gewinnen. Dieser Versuch ist schon angestellt worden, so von Beckmann und Pleissner selbst und von Baeyer⁴⁾; stets wurde Pulegon zurück erhalten. Von den zahlreichen Experimenten, welche Beckmann und Pleissner zur Abspaltung des Bromwasserstoffs anstellten, hat eines unser Interesse erregt. Die genannten Forscher⁵⁾ berichten

¹⁾ Diese Berichte 31, 1372.

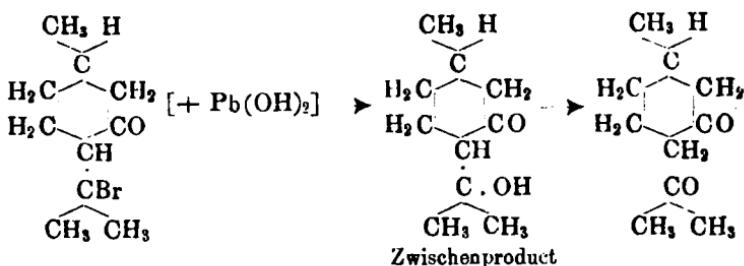
²⁾ Siehe auch J. Thiele's vortreffliche Erklärung hierfür. Ann. d. Chem. 306, 87.

³⁾ Siehe auch Barbier und Leser, Compt. rend. 124, 1308.

⁴⁾ Baeyer und Henrich behandelten Chlorpulegon mit methylalkoholischem Kali. Diese Berichte 28, 652.

⁵⁾ loc. cit.

nämlich, dass aus Pulegonhydrobromid mit Bleihydroxyd neben Pulegon eine andere ölige Substanz entstehe, deren Natur sie indessen nicht weiter aufgeklärt haben. Diese Angabe lieferte uns den Fingerzeig für weitere Experimente. Wir fanden, dass in der That bei der Behandlung von Pulegonhydrobromid mit reinem Bleihydroxyd, dargestellt aus Bleinitrat mit Barytwasser, ein vom Pulegon verschiedenes Keton gebildet wurde. Bei näherer Untersuchung stellte sich aber heraus, dass durch Abspaltung der Isopropenylgruppe aus dem Pulegon Methylcyclohexanon entstanden war.

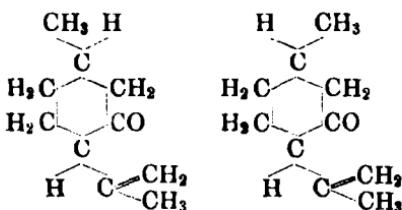


In dem Glauben, dass Beckmann und Pleissner vielleicht doch Isopulegon in den Händen gehabt hätten, änderten wir unsere Versuchsbedingungen und benutzten darauf ein Bleihydroxyd, das aus Bleinitrat durch Fällen mit Ammoniak gewonnen war und welches man jetzt als basisches Bleinitrat zu betrachten gewohnt ist. In der That liess sich unter den Einwirkungsproducten dieses Reagens auf Hydrobromopulegon ein anderes Keton isoliren, welches sich mit dem synthetischen Isopulegon in vielen Beziehungen identisch erwies. Dieses neue Product ist optisch-aktiv, dreht nach links und wird durch Behandlung mit Baryumhydroxyd in der Kälte oder aber durch Kochen mit basischem Bleinitrat in rechts drehendes Pulegon zurückverwandelt. Aus letzterem Grunde glauben wir nicht, dass Beckmann und Pleissner dieses Keton seinerzeit in Händen gehabt haben, da unter den von ihnen angegebenen Versuchsbedingungen (40-stündiges Kochen) alles Isopulegon in Pulegon umgelagert wird. Die von ihnen beschriebene Substanz wird jedenfalls Methylcyclohexanon gewesen sein.

Zum Vergleiche des neuen, synthetisch bereiteten Productes mit dem Isopulegon von Tiemann und Schmidt wurde Letzteres nach der von diesen beschriebenen Methode dargestellt. Abweichend von den Entdeckern erhielten wir ein Keton, dessen Semicarbazone statt bei $172-173^\circ$ bei $182-183^\circ$ schmolz und uns ein einheitliches, mit Wasserdampf flüchtiges Oxim, Schmp. 143° , lieferte, während Tiemann und Schmidt dasselbe in zwei Modificationen vom Schmp. $120-121^\circ$, mit Wasserdampf flüchtig, und vom Schmp. 134° , mit Wasserdampf nicht flüchtig, beobachteten. Das Semicarbazone des Iso-

pulegons aus Hydrobrompulegon schmilzt dagegen bei 173—174° und das mit Wasserdampf flüchtige Oxim bei 120—121°. Auf unseren Befund hin hatte Hr. Professor Tiemann die Güte, Isopulegon aus Citronellal in seinem Laboratorium bereiten zu lassen; er fand indessen seine früheren Angaben betreffs Semicarbazone und Oxim bestätigt. In folgender Weise haben sich später diese anscheinenden Widersprüche aufklären lassen. Das Isopulegon, welches nach dem Verfahren von Tiemann und Schmidt aus Citronellal erhalten wird, ist ein Gemisch von zwei stereoisomeren Ketonen, deren Mengenverhältniss zu einander wechselt.

Das Semicarbazone aus Citronellal vom Schmp. 172—173° (Tiemann und Schmidt) lässt sich nämlich durch Behandlung mit wasserhaltigem Aether in zwei Semicarbazone vom Schmp. 173—174° und 183° trennen. Das Semicarbazone vom Schmp. 173° ist identisch mit demjenigen, welches wir von dem Keton aus Hydrobrompulegon erhalten haben. Dem Semicarbazone 173° entspricht das Oxim 121°, dem Semicarbazone 183° das Oxim 143°. Nach der von uns für das Isopulegon angenommenen Formel ist nun leicht das Auftreten von stereoisomeren Isopulegonen zu erklären. Das Pulegon hat nämlich nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und kann in Folge dessen nur in zwei enantiomorphen activen Formen auftreten, das Isopulegon hat dagegen zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und muss demnach in vier solchen Formen, von denen je zwei enantiomorph sind, existieren können.

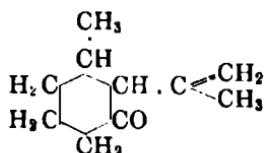


Tiemann's Isopulegon dreht schwach nach rechts, das unsige aus Hydrobrompulegon nach links, vielleicht ist Ersteres ein Gemisch von einem schwächer nach links und einem stärker nach rechts drehenden Product, welche miteinander nicht enantiomorph sind.

Die neue Formel erklärt in zwangloser Weisze alle Reactionen, welche bisher bei dem Isopulegon aufgefunden wurden. Vor allem ist hervorzuheben, dass nunmehr festgestellt worden ist, dass sich die doppelte Bindung bei ungesättigten Ketonen unter der Einwirkung alkalischer Agentien von der $\beta\gamma$ -Stellung in die beständigere $\alpha\beta$ -Stellung umlagern kann. Es entspricht dies ganz dem Verhalten der $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren und steht im Einklang mit der Thiele'schen Theorie über die Natur der doppelten Bindung.

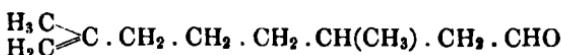
Wir sind im Begriff, die Wanderung der doppelten Bindung auch bei aliphatischen Ketonen, wie beim Allylacetoin, Methylheptenon u. a. m., zu untersuchen.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir auf eine neuere Arbeit von Wallach¹⁾ hinweisen. Wallach hat Methylecyclohexanon mit Aceton condensirt und ist dabei nicht zum natürlichen Pulegon, sondern zu einem Isomeren gelangt, dem er die Formel beilegte:



Die Uebereinstimmung des chemischen Verhaltens dieses von Wallach Metaisopulegon genannten Körpers mit Tiemann's und unserem Isopulegon (Unreducirbarkeit, Fehlen der Natriumbisulfitverbindung) macht es wahrscheinlich, dass Wallach die doppelte Bindung an der richtigen Stelle vermutet hat. Im Uebrigen deutet die Existenz zweier Semicarbazone (gleichfalls durch Aether trennbar) darauf hin, dass das Metaisopulegon genau wie Tiemann's Isopulegon ein Gemisch aus zwei stereo-isomeren Ketonen repräsentirt.

Die Bildung des Isopulegons aus Citronellal wirft schliesslich auch ein Streiflicht auf die Constitution dieses Aldehyds, der bisher in folgender Weise formulirt wird $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$. Aus dem Uebergang des Citronellals in Isopulegon könnte man schliessen, dass Ersteres folgendermaassen constituit sein²⁾ muss:



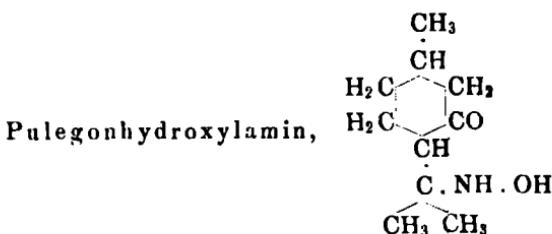
Wir behalten uns aber vor, darauf später eingehender zurückzukommen.

Experimenteller Theil.

Zu den folgenden Versuchen wurde fast ausschliesslich als Material das rohe Polei-Oel benutzt, wie es von Schimmel & Co. zu beziehen ist. Zu bemerken ist, dass über die Natriumbisulfitverbindung gereinigtes Pulegon mit alkoholischem Eisenchlorid keine Färbung zeigt, während sogenanntes Pulegon von Schuchard sich mit Eisenchlorid fast ebenso tief dunkelviolett färbt wie das rohe Pulegon.

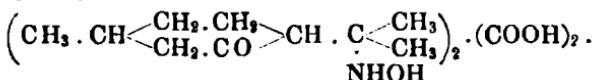
¹⁾ Ann. d. Chem. 300, 267.

²⁾ Anm. Siehe auch Wallach's Arbeit über Menthocitronellal aus Menthonoxim (Ann. d. Chem. 296, 131), in derselben finden wir eine weitere Stütze für unsere Anschaugung.



Das Pulegonhydroxylamin wurde nach dem Verfahren von Beckmann und Pleissner dargestellt. Man kann die Ausbeute sehr erhöhen, wenn man nach dem Verdampfen der ätherischen alkoholischen Laugen, den Reactionsrückstand mit Wasserdampf behandelt. Das Pulegonhydroxylamin ist mit Wasserdampf nicht flüchtig, während die anhaftenden ölichen Verunreinigungen übergetrieben werden. Beim Abkühlen des Destillationskolbens scheidet sich dann das Pulegonhydroxylamin in tadelloser Reinheit aus. Es hat, wie Beckmann und Pleissner gefunden haben, den Schmp. 157—158° (u. Z.). Tiemann und Schmidt konnten diesen Schmelzpunkt nicht erhalten, sie fanden 147—148°. Hr. Schmidt in Holzminden hatte die Güte, uns ein von ihm dargestelltes Präparat zu übersenden, wir konnten bei diesem aber auch nur den Schmp. 157—158° (u. Z.) feststellen. Jedenfalls liegt diese Differenz in der verschiedenen Art der Bestimmung. Das Pulegonhydroxylamin zersetzt sich nämlich bei langsamem Erhitzen weit unter dem oben angegebenen Punkt, bei sehr schnellem Erhitzen kann man aber auch den Zersetzungspunkt bis auf 162° treiben. Wir haben der Beschreibung von Beckmann und Pleissner und unserer früheren sonst nichts hinzuzufügen.

Pulegonhydroxylaminoxalat,

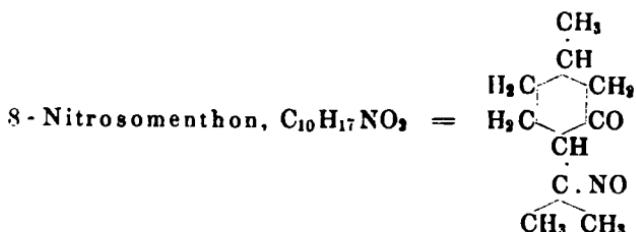


Dieses Salz wird durch Fällen einer ätheralkoholischen Lösung von Pulegonhydroxylamin mit einer solchen von wasserfreier Oxalsäure in absolutem Aether erhalten. Durch Umkristallisiren aus 50-prozentigem Alkohol oder heißem Wasser gewinnt man es in prismatischen Nadeln vom Schmp. 151—152° (u. Z.). Durch Erwärmen mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat in Wasser lässt sich aus dem Oxalat leicht das Hydroxylamin zurückhalten.

0.2193 g Sbst. (im Vacuum getr.): 12.2 ccm N (24° 751 mm).

0.1967 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.1567 g H₂O, 0.416 g CO₂.

C₂₂H₄₀N₂O₅. Ber. C 57.39, H 8.70, N 6.09.
Gef. • 57.68, • 8.85, • 6.20.



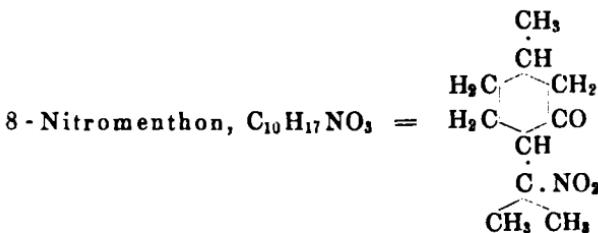
Je 1 g Pulegonhydroxylamin werden in 20 ccm 26-prozentiger Schwefelsäure gelöst, mit 20 ccm Wasser verdünnt und hierzu unter sorgfältiger Kühlung mit Eiswasser im Laufe von etwa 5 Minuten die berechnete Menge Kaliumbichromat — 0.537 g —, in 20 ccm Wasser gelöst, in kleinen Portionen unter Umschütteln allmählich zugegeben. Durch die schmutziggrüne schwefelsaure Lösung treibt man Wasserdampf und erhält das 8 - Nitrosomenthon in nahezu quantitativer Ausbeute als blauen Krystallkuchen in der Vorlage. Durch wiederholtes Waschen mit wenig Methylalkohol wird der Nitrosokörper rein weiss erhalten. Er schmilzt bei 96° mit blauer Farbe und ist in den meisten Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Petroläther, Benzol, Essigester sehr leicht, in Methylalkohol etwas schwerer löslich.

0.1972 g Sbst. (im Vacuum getr.): 13.3 ccm N (23° 760 mm).

0.2756 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.6628 g CO₂, 0.2292 g H₂O.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Ber. C 65.57, H 9.24, N 7.65.

Gef. » 65.59, » 9.27, » 7.64.



Bei Anwendung stärkerer Oxydationsmittel wird das Pulegonhydroxylamin gleich zum Nitrokörper oxydiert. 2 g Pulegonhydroxylamin wurden in 10 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.16 gelöst und allmählich tropfenweise Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 zugegeben. Es entsteht eine Blaufärbung, welche alsbald unter Entwicklung rother Dämpfe verschwindet. Ist die Reaction vorüber, d. h. reducirt die Reactionsflüssigkeit nicht mehr Fehling'sche Lösung, und ist rein weiss, so wird mit Benzol mehrfach ausgeschüttelt; nachher werden die benzolischen Laugen eingedunstet, wobei der Nitrokörper herauskrystallisiert. Ausbeute 0.8 g. Nach dem Umkristallisiren aus Petroläther erhält man weisse Nadeln,

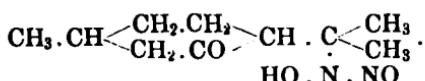
welche bei 80° schmelzen. Dieselben werden spielend leicht von Methylalkohol, Alkohol, Essigester, Benzol aufgenommen.

0.1721 g Sbst. (im Vacuum getr.): 10.6 ccm N (17°, 738 mm).

0.1991 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.1531 g H₂O, 0.4404 g CO₂.

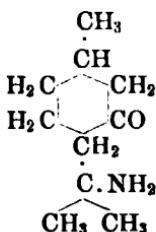
C₁₀H₁₇NO₃. Ber. C 60.30, H 8.04, N 7.04.
Gef. » 60.33, » 8.54, » 7.16.

Pulegonhydroxylamin und salpetrige Säure. Behandelt man Pulegonhydroxylamin mit Natriumnitrit und Salzsäure, wie Bamberger für Phenylhydroxylamin angegeben hat, so erhält man eine weisse Krystallmasse, die jedenfalls das Nitrosamin des Pulegonhydroxylamins darstellt von der Formel



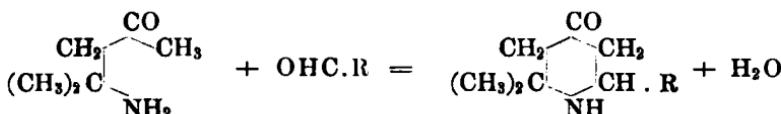
Dieses Product zersetzt sich aber nach dem Filtriren in kürzester Zeit unter stürmischer Entwicklung brauner Dämpfe, weswegen auf eine Analyse desselben verzichtet werden musste.

Pulegonhydroxylamin und Jodwasserstoff. Bei der Behandlung des Pulegonhydroxylamins mit Jodwasserstoff, nach Beckmann und Pleissner, entsteht eine sauerstoffhaltige Base, die wir jetzt als 8-Aminomenthon bezeichnen und der wir die folgende Formel zuweisen:



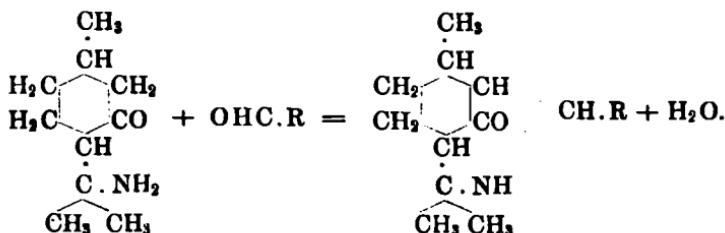
Diese Verbindung ist schon von ihren Entdeckern genau untersucht worden; wir haben ihr Oxalat dargestellt durch Fällen einer absolut ätherischen Lösung der Base mit einer solchen von wasserfreier Oxalsäure.

Wenn man nach Emil Fischer¹⁾ Diacetonaminoxalat mit Aldehyden in alkoholischer Lösung kocht, so erhält man Basen der Triacetonaminreihe:



¹⁾ Diese Berichte 16, 2237; 17, 1797.

Analog sollte 8-Menthonaminoxalat mit Aldehyden cyclische Condensationsproducte liefern:



Bisher ist es uns nun nicht gelungen, eine Condensation in dem beabsichtigten Sinne zu bewirken, weder Paraldehyd noch Benzaldehyd traten in Reaction. Wir betrachten diesen Theil der Untersuchung indessen noch nicht als abgeschlossen.

Bispulegon, $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$. Bei der Reduction des Pulegons mit Aluminiumamalgam entsteht quantitativ ein dicker Syrup, aus dem sich beim Verrühren mit etwas Alkohol allmählich ein in starken Nadeln krystallisirender Körper ausscheidet. Die Ausbeute beträgt davon ca. 10 pCt. Er ist in Alkohol schwer, in Wasser nicht löslich und wird von Benzol, Aether, Eisessig sehr leicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt liegt bei 118—119°. Der Siedepunkt liegt unter 18 mm Druck bei 230—232°. Vermischt man die Lösung der Substanz mit Brom, so tritt sofort Bromwasserstoffentwickelung ein. Die Constitution des Bispulegons ist noch nicht aufgeklärt.

0.2763 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.273 g H_2O , 0.792 g CO_2 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$. Ber. C 78.43, H 11.11.

Gef. » 78.18, » 11.01.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult ergab bei 0.2082 g Substanz in 18.7 g Benzol eine Depression von 0.185°.

Ber. M 306. Gef. M 297.

Bei der Reduction des Pulegons mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht, neben dimolekularen Producten, eine reichliche Menge Menthon und Menthol, sodass man diese Methode zu der später beschriebenen Trennung von Isopulegon nicht benutzen kann.

Synthese des α -Isopulegons aus Pulegonhydrobromid. In der Einleitung haben wir berichtet, dass Isopulegon in 2 stereoisomeren, nicht enantiomorphen Formen auftritt; wir nennen zum Unterschiede die eine, welche man am besten rein aus Pulegonhydrobromid erhält, α -Isopulegon (Semicarbazone, Schmp. 173°), die andere, welche man hauptsächlich aus Citronellal gewinnt, β -Isopulegon (Semicarbazone, Schmp. 183°).

Versuche zur Abspaltung des Bromwasserstoffs aus Hydrobrompulegon. Das Hydrobrompulegon wurde genau nach der von Beckmann und Pleissner angegebenen Methode bereitet.

Behandlung mit reinem Bleihydroxyd. Das Bleihydroxyd wurde durch Fällen einer heißen Lösung von Bleinitrat mit Barytwasser dargestellt. 150 g Bleihydroxyd, 70 g Hydrobrompulegon, 500 ccm 95-proc. Alkohol wurden nach der Vorschrift von Beckmann und Pleissner 20 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, nachher vom Bleibromid abfiltrirt und bis zur Abscheidung des Oeles mit Wasser verdünnt. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen und nach dem Abdampfen des Letzteren mit Wasserdampf destillirt. Der Siedepunkt des übergegangenen rectificirten Productes lag unter Atmosphärendruck bei 169°. Derselbe deutete darauf hin, dass Methylcyclohexanon¹⁾ vorlag. Das Semicarbazon schmolz bei 180° und das Oxim bei 43—44°. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte uns ausserdem die Zusammensetzung des Semicarbazons,

0.1805 g Sbst. (bei 100° getr.): 38.6 ccm N (16° 754.5 mm).

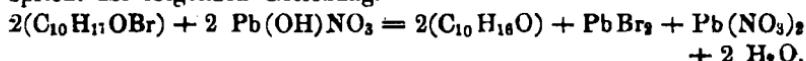
C₈H₁₅N₃O. Ber. N 24.85.

Gef. > 24.84.

Bei der Behandlung des Hydrobrompulegons mit basischem Blei-acetat in alkoholischer Lösung gewannen wir Pulegon zurück. Das-selbe Resultat erzielten wir bei der Destillation des Hydrobrompulegons mit Chinolin.

Behandlung des Hydrobrompulegons mit basischem Bleinitrat.

Zur Bereitung des basischen Bleinitrats wurden 500 g Bleinitrat in 2 L Wasser von 40—50° unter beständigem Rühren mit 150 ccm conc. Ammoniak versetzt, nach dem Abkühlen filtrirt, der Niederschlag mit Wasser, Alkohol, Aether gewaschen. 300 g auf diese Weise dargestelltes bas. Nitrat werden mit 250 g Hydrobrompulegon und 500 ccm Methylalkohol 1/2 Stunde unter tüchtigem Umschütteln auf dem Wasserbade gekocht. Es ist hervorzuheben, dass nicht gewöhnlicher Alkohol als Lösungsmittel gebraucht werden darf, da dann die Ausbeute an Isopulegon höchstens 25 pCt., bei Anwendung von Methylalkohol dagegen 70 pCt. vom Hydrobrompulegon beträgt. Wahrscheinlich wird die doppelte Bindung des Isopulegons bei der Temperatur des siedenden Alkohols durch das bas. Bleinitrat schon umgelagert. Die Menge des von uns benutzten bas. Bleinitrats entspricht der folgenden Gleichung.



¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 289, 338.

Die Ursache für die verschiedene Wirkung des bas. Bleinitrats und bas. Bleiacetats liegt jedenfalls in der verschiedenen Alkalität beider Salze. Die von den Bleiverbindungen abfiltrirte Reactionsflüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und das vom Aether befreite Oel mit Wasserdampf destillirt. Hierbei bleiben im Destillationskolben geringe Mengen bromhaltiger Producte zurück, das übergehende hellgelbe Ketongemisch ist ziemlich halogenfrei. Im Vacuum siedet dasselbe unter 12 mm Druck bei 101—105°. Dieses Rohöl ist ein Gemenge von 70 pCt. Isopulegon und 30 pCt. regenerirtem Pulegon. Eine Methode zur Trennung des $\alpha\beta$ - vom $\beta\gamma$ - ungesättigten Ketos beruht auf dem verschiedenen Verhalten bei der Reduction. Wir versuchten zuerst die Trennung mit Natriumbisulfit durchzuführen; dieses Verfahren ist aber so umständlich und zeitraubend, dass wir es aufgaben.

Trennung von Pulegon und Isopulegon.

Wie früher in dieser Abhandlung gezeigt worden ist, geht Pulegon bei der Reduction mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung in ein Gemenge hochsiedender bimolekularer Producte über, welche mit Wasserdampf schwer flüchtig sind, während Isopulegon hierbei unverändert bleibt. Reducirt man also ein Gemenge dieser beiden Körper, so kann man nachher durch Wasserdampf oder Destillation im Vacuum ziemlich leicht das Isopulegon abscheiden. Wir haben aber gefunden, dass einmalige Reduction zur vollständigen Umwandlung des Pulegons nicht genügt; etwas davon bleibt unverändert und man muss das rectificirte Roh-Isopulegon noch einmal reduciren. Je 50 g Ketonmengen werden mit je 150 g Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung 2 Stunden reducirt, der Aluminiumschlamm wird zweimal mit Aether ausgekocht. Man gewinnt etwa 40 g Rohisopulegon. Bei wiederholter Reduction nach demselben Verfahren bleiben ca. 35 g Rohisopulegon zurück, welches nunmehr pulegonfrei ist. Der Siedepunkt dieses Productes liegt bei 102—104° unter 14 mm Druck; $a_D = -19.5^{\circ}$.

Qualitativer Unterschied von Pulegon und Isopulegon. v. Baeyer und Henrich¹⁾ haben gezeigt, dass Pulegon mittels salpetriger Säure in Nitrosopulegon übergeführt werden kann. Zu diesem Ende werden 2 ccm Pulegon, 2 ccm Petroläther und 1 ccm Isoamylnitrit vermischt und unter guter Kühlung soviel rauch. Salzsäure eingetragen, wie an einem Glassstab hängen bleibt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das weisse Nitrosopulegon unter Blaufärbung der Lösung ab.

¹⁾ Diese Berichte 28, 652.

Wir fanden, dass Isopulegon bei dieser Methode nicht einmal eine Blaufärbung der Lösung verursacht. Die Probe auf Pulegon ist so empfindlich, dass man in Gemengen von Isopulegon mit 1 Procent Pulegon Letzteres noch sehr deutlich nachweisen kann. Man kann also diese Reaction sehr vortheilhaft anwenden, um sich von der Gegenwart des Pulegons im Rohisopulegon zu überzeugen.

Weitere Reinigung des Rohisopulegons. α -Isopulegonoxim, $C_{10}H_{17}NO$. Wir haben zuerst nach der Methode von Tiemann und Schmidt¹⁾ mittels Semicarbazidchlorhydrat das Roh-Isopulegon zu reinigen versucht; nach zahlreichen vergeblichen Bemühungen, auf diese Weise ein analysenreines Product zu gewinnen, fanden wir, dass sich sehr gut das Oxim zur Reinigung des α -Isopulegons verwenden lässt.

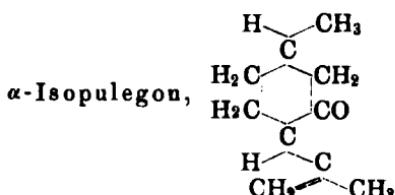
Dasselbe wird in gewöhnlicher Weise durch zweistündiges Kochen äquimolekularer Mengen Keton Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhalten und durch Destillation im Wasserdampfstrom gereinigt. Die Ausbeute beträgt ca. 60 pCt. Aus Petroläther krystallisiert das Oxim in schönen weissen Prismen vom Schmelzpunkt 120—121°; es ist identisch mit dem Isopulegonoxim (Schmp. 120—121°) aus Citronellal von Tiemann und Schmidt. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es in der Kälte nur wenig aufgenommen, in alkoholischer Lösung durch verdünnte Schwefelsäure beim Erwärmen in die Componenten gespalten.

0.2072 g Sbst. (im Vacuum getr.): 15.2 ccm N (17°, 758.5 mm).

0.2015 g Sbst.: 0.1873 g H_2O , 0.531 g CO_2 .

$C_{10}H_{17}NO$. Ber. C 71.86, H 10.18, N 8.38.

Gef. » 71.87, » 10.33, » 8.53.

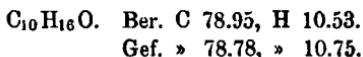


Zerlegung des Oxims. 100 ccm 20-proc. Schwefelsäure werden auf 80—90° erwärmt und 20 g Oxim eingetragen. Die Reactionsmasse wird noch eine Weile unter Umschütteln im Wasserbad erwärmt, die sich oben abscheidende röthliche Oelschicht getrennt und mit Wasserdampf so lange destilliert, bis sich im Kühler Krystalle von unverändertem Oxim abzusetzen beginnen. Das Oel der Vorlage wird abgehoben und im Vacuum destillirt. Es siedet unter 13 mm

¹⁾ loc. cit.

Druck bei 98—100°. Das specifische Gewicht beträgt bei 19.5° 0.9192; $\alpha_D = -7^{\circ}8'$. Isopulegon von Tiemann und Schmidt siedet unter 12 mm bei 90°, besitzt das spec. Gewicht 0.9213 bei 17.5° und $\alpha_D = +10.15^{\circ}$. Das so gereinigte α -Isopulegon besitzt also eine geringere Drehung, als das zweimal reducirete Rohproduct ($\alpha_D = -19.5^{\circ}$). Wir glauben nicht, dass diese Drehung der wirklichen Drehung des reinen α -*l*-Isopulegons entspricht, sondern dass die zur Invertirung benutzte Schwefelsäure eine inaktivirende Wirkung besitzt. Wir beobachteten nämlich, dass *l*- α -Isopulegon bei mehrtägigem Stehen mit verdünnter Schwefelsäure schliesslich vollständig inaktiv wird¹⁾. Ähnliche Verhältnisse hat bereits Beckmann²⁾ beim Menthon festgestellt. α -Isopulegon entfärbt Brom in Eisessig, sowie verdünnte Permanaganatlösung sofort und verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit.

0.1681 g des bei 98—100° u. 13 mm Druck sied. Oeles: 0.1627 g H₂O, 0.4856 g CO₂.

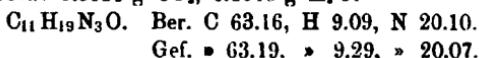


α -Isopulegon semicarbazone, C₁₁H₁₉N₃O.

Diese Substanz wird bereitet aus reinem Isopulegon, Semicarbazid-sulfat und Kaliumacetat nach Thiele und Baeyer. Sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeldrusen, ist löslich in kaltem wasserhaltigem Aether; von absolutem Alkohol, absolutem Aether und Petroläther wird sie schwer aufgenommen. Sie schmilzt bei 173—174° (u. Z.).

0.1553 g Sbst. (im Vacuum getr.): 27.4 ccm N (21°, 756 mm).

0.2168 g Sbst.: 0.5026 g CO₂, 0.1813 g H₂O.



Umlagerung des α -Isopulegons.

Lässt man α -Isopulegon in alkoholischer Lösung mit Barytwasser 24 Stdn. stehen, so wird es quantitativ in rechtsdrehendes Pulegon umgelagert. Die Drehung des regenerirten Pulegons beträgt + 22.5° (+ 22.89°, Beckmann).

β -Isopulegon. Wie Eingangs erwähnt, erhielten wir bei der Darstellung des Isopulegons aus Citronellal, indem wir nach unserer Meinung genau die Methode von Tiemann und Schmidt befolgten, ein Keton, dessen Semicarbazone bei 183° schmolz, statt bei 172—173°. Dass dieses Semicarbazone die richtige Zusammensetzung hatte, zeigte uns eine Bestimmung des Stickstoffs:

¹⁾ Ann. Aus dem inaktivirten α -Isopulegon wird durch Hydroxylamin wieder das Oxim vom Schmp. 120—121° zurück erhalten.

²⁾ Ann. d. Chem. 250, 322. 289, 362.

0.124 g Sbst. (bei 100° getr.): 20.8 ccm N (15°, 778 mm).

$C_{11}H_{15}N_3O$. Ber. N 20.10. Gef. N 19.98.

Das Semicarbazon besitzt sonst alle von Tiemann und Schmidt angegebenen Eigenschaften.

Ebenso erhielten wir auch nur ein einheitliches Oxim vom Schmp. 143°, welches mit Wasserdampf allerdings schwer, aber vollständig übergetrieben werden kann, während nach Angabe der genannten Autoren das höher schmelzende Isopulegonoxim mit Wasserdampf nicht flüchtig ist. Die Substanz wird aus Petroläther in schönen Nadeln erhalten und gleicht dem von uns aus α -Isopulegon dargestellten Oxim vom Schmp. 120—121° ausserordentlich.

0.1958 g Sbst. (im Vacuum getr.): 14.8 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{10}H_{17}NO$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.54.

Wir haben hier augenscheinlich durch Zufall, sei es durch irgend welche Änderung der Temperaturen bei der Condensation des Citronellals mit Essigsäureanhydrid oder der Oxydation des Isopulegols, ein anderes Product erhalten, als Tiemann und Schmidt seinerzeit in Händen gehabt haben. So viel ist gewiss, dass Hr. Prof. Tiemann, als er seinen früheren Versuch auf unseren Befund hin in seinem Privatlaboratorium wiederholen liess, ein Keton erhielt, welches ein Semicarbazon vom Schmp. 172—173° und 2 Oxime gemäss den alten Angaben lieferte. Dieses Semicarbazon liess sich aber durch wasserhaltigen Aether¹⁾ leicht in ein Semicarbazon vom Schmp. 182—183° und eines vom Schmp. 173—174° trennen. Das letztere, in Aether lösliche, ist identisch mit dem des α -Isopulegons aus Hydrobrompulegon. Beim Zusammenreiben gleicher Theile der beiden Substanzen von verschiedener Herkunft konnten wir keine Schmelzpunktniedrigung feststellen. Aus dem Gesagten geht hervor, dass die physikalischen Angaben über das durch das Semicarbazon gereinigte Isopulegon aus Citronellal revidirt werden müssen. Der Siedepunkt unseres reinen α -Isopulegons liegt etwas höher, als derjenige des Citronellal-Isopulegons. Der Grund ist vielleicht darin zu suchen, dass das Gemenge der nicht enantiomorphen Ketone niedriger siedet.

Nachschrift. Während ich mit der Drucklegung dieser Arbeit beschäftigt bin, erhalte ich die erschütternde Nachricht von dem Tode

¹⁾ Anm. Wir untersuchten inzwischen auch andere Semicarbazone in der Terpenreihe, indem wir sie mit wässrigem Aether behandelten. So fanden wir, dass das von Wallach beschriebene Dihydrocarvonsemicarbazone, mit Aether gewaschen, bei 201—202° schmilzt und nicht bei 189—191°, wie Wallach (diese Berichte 28, 2141) beobachtete. Wahrscheinlich existieren 4 optisch-aktive Dihydrocarvone.

meines hochverehrten Freundes, Hrn. Prof. Tiemann, der sich für dieselbe bis zuletzt interessirte. Er beabsichtigte, selbst eine Revision der das Isopulegon betreffenden physikalischen Constanten vorzunehmen, weshalb ich dieselbe bisher nicht ausgeführt habe.

Harries.

497. K. Auwers und S. Daecke: Ueber die Einwirkung von Brom auf Oxybenzylalkohol.

(Eingegangen am 28. November.)

Während das Verhalten des einfachsten *o*-Phenolalkohols, des Saligenins, gegen Brom vor einiger Zeit von Auwers und Büttner¹⁾ geprüft worden ist, sind von den Paraverbindungen bis jetzt nur verhältnissmässig complicirt zusammengesetzte Körper zur Untersuchung gelangt. Um festzustellen, ob die an diesen Verbindungen beobachteten Erscheinungen in gleicher Weise auch bei dem einfachsten Vertreter dieser Körpergruppe auftreten, haben wir die Einwirkung von Brom auf den *p*-Oxybenzylalkohol studirt.

Nach Analogien war zu erwarten, dass der Alkohol in *o*-Stellung zum Phenolhydroxyl zwei Bromatome aufnehmen, und der hierbei frei werdende Bromwasserstoff die Hydroxylgruppe der Seitenkette durch Brom ersetzen würde:



Das Reactionsproduct sollte, wie die Formel andeutet, ein alkalilösliches Tribromid mit einem leicht beweglichen Bromatom sein.

In der That verläuft die Reaction in der angegebenen Weise, und das entstandene *m,m*-Dibrom-*p*-oxybenzylbromid schliesst sich in seinem chemischen Verhalten grösstentheils eng an die früher untersuchten *p*-Phenolbromide an.

Von wässrigen Alkalien wird das Bromid nicht aufgenommen, bei längerer Berührung jedoch zerstetzt. Alkohole und wässriges Aceton spalten schon in der Kälte Bromwasserstoff ab und verwandeln das Bromid in alkalilösliche Derivate des Dibrom-*p*-oxybenzylalkohols oder in diesen selbst. Ebenso setzen sich organische Basen wie Anilin, Dimethylanilin u. A. sofort mit dem Tribromid um, wobei gleichfalls unter Austausch des beweglichen Bromatoms

¹⁾ Ann. d. Chem. 302, 131.