JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

262. Band.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium von W. Ostwald in Leipzig.

Untersuchungen in der Campherreihe;

von *Ernst Beckmann*.

Zweite Mittheilung:

Ueber den Hauptbestandtheil des Poleiöls;

von *Max Pleiſner*.

(Eingelaufen den 18. October 1890.)

Nach der erfolgreichen Untersuchung der verschiedenen Pfefferminzöle durch E. Beckmann, welcher in ihnen neben Linksmenthol dessen erstes Oxydationsproduct, Linksmenthon, als Hauptbestandtheil nachweisen konnte*), erschien es von Interesse, die Versuche auf verwandte Oele auszudehnen.

In erster Linie erregte das in grofsen Mengen dargestellte, als billiges Surrogat von Pfefferminzöl verwandte „Poleiöl“ die Aufmerksamkeit.

Dasselbe stammt von verschiedenen nahe verwandten Labiaten: *Mentha Pulegium*, *Pulegium micranthum*, *Hedeoma pulegioides*, kommt aber gewöhnlich unter den entsprechenden geographischen Benennungen spanisches, russisches, amerikanisches Oel in den Handel.

Nachgewiesenermaßen werden oft aus Mangel an Sorgfalt beim Einsammeln auch andere Minzen oder fremde Labiaten mitdestillirt.

*) Pharm. Centralhalle 1887, 509.

Die bis jetzt vorliegenden, wenig eingehenden Untersuchungen über Poleiöl stimmen in soweit überein, als darin hauptsächlich ein sauerstoffhaltiger Körper $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{18}O$ gefunden wurde.

Kane*) analysirte eine Fraction des Oels von *Mentha Pulegium* L., vom Siedepunkt 183 bis 188°. Aus seinen Zahlen schloß er auf die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, während sie besser auf $C_{10}H_{18}O$ stimmen, worauf Kremers aufmerksam macht.

Butlerow**) fand bei dem Oel von *Pulegium micranthum*, Claus aus den Südsteppen Rußlands einen höheren Siedepunkt, von 202° beginnend im Wesentlichen bei 227° und die Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_{10}H_{16}O$.

Im Ganzen ähnliche Eigenschaften kommen nach Kremers***) dem Oel der nordamerikanischen *Hedeoma pulegioides*, Persoon zu. Dasselbe liefert nach einer Behandlung mit alkoholischer Kalilösung bei der Destillation Hauptfractionen zwischen 168 und 171°, sowie 206 und 209°, welchen die gleiche Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ zukommen soll.

Ueber die chemische Natur des sauerstoffhaltigen Bestandtheils hat nur Butlerow (a. a. O.) einige wenige Angaben gemacht. An der Luft wurde das Oel durch Sauerstoffaufnahme dick, braun und specifisch schwerer. Salzsäuregas färbte dasselbe braun ohne eine krystallinische Verbindung zu geben. Kalilauge bildete Harz, während bei der Kalischmelze und Oxydation namentlich Essigsäure und Baldriansäure erhalten wurden.

*) Transactions of the Royal Irish Academ. 1838 und Ann. Chem. **33**, 280. 1839.

**) Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1854, 595.

***) Analysis of the volatil oil of *Hedeoma pulegioides*, Cincinnati 1887.

Ziemliche Unbeständigkeit war auch dem hier untersuchten spanischen Poleiöl eigenthümlich, welches mir von der hiesigen Firma Schimmel & Comp. geliefert wurde und von *Mentha Pulegium* stammen soll. Zu verschiedenen Zeiten bezogenes Poleiöl zeigte übrigens beträchtliche Verschiedenheiten im Verhalten, vermuthlich durch Beimischung algerischer Waare, wodurch die Untersuchung wesentlich erschwert worden ist.

Das spanische Poleiöl ist ein hellgelbes bis grünes etwas dickflüssiges Oel, welches im Geruch an Pfefferminzöl erinnert, in der Kältemischung aber kein Stearopten abscheidet.

Zunächst unterwarf ich das Poleiöl der fractionirten Destillation, wobei sofort gegenüber den Pfefferminzölen die gröfsere Zersetzlichkeit auffiel. Von 62 g in Arbeit genommenen Oels gingen

- I. 3 g bis 212°,
- II. 50 g zwischen 212 und 216°,
- III. 4 g zwischen 216 und 223° über.

5 g hinterblieben als braungefärbter Rückstand.

Die erste Fraction bestand zum gröfsten Theil aus Wasser.

Die zweite Fraction war blafsgelb gefärbt und enthielt anscheinend den Hauptbestandtheil des Oeles.

Die dritte Fraction endlich war schon dunkelgelb gefärbt und enthielt demnach Zersetzungsproducte.

Durch mehrmaliges Fractioniren der Fraction II konnte infolge fortschreitender Zersetzung unter Dunkelfärbung und Rotationsabnahme kein reineres Product erhalten werden, ebensowenig durch Destillation im Wasserdampfstrom. Erst als das Oel im Vacuum der Destillation unterworfen wurde, gewann ich eine Fraction, welche nicht allein farblos war, sondern auch innerhalb 1° (130—131° bei 60 mm Quecksilberdruck) überging.

Diese Fraction war ein angenehm riechendes Oel; der Geruch erinnerte an Pfefferminze, war jedoch nicht mit diesem zu verwechseln. Das specifische Gewicht *) wurde zu 0,9323 bei 20° gefunden. Die Ebene des polarisirten Lichtstrahles wurde nach rechts abgelenkt.

Drehung: $\alpha = + 21,16^\circ$, $d = 0,9323$, $[\alpha] = + 22,89^\circ$ **).

Die Elementaranalyse führt zur Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$.

I.	0,2079 g	Substanz	gaben	0,1964	Wasser	und	0,5976	Kohlensäure.
II.	0,1976 g	"	"	0,1906	"	"	0,5689	"
III.	0,1683 g	"	"	0,1590	"	"	0,4850	"

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	78,94	78,39	78,52	78,60
H	10,53	10,49	10,71	10,49
O	10,53	—	—	—

Allerdings muß bemerkt werden, daß der constante Siedepunkt keine Gewähr für die Einheitlichkeit des vorliegenden Körpers giebt. Von den hier in Betracht kommenden Verbindungen besitzen viele annähernd denselben Siedepunkt, so z. B. kann erfahrungsmäßig das bei 205° siedende Menthon und das bei 212° siedende Menthol nicht von einander durch fractionirte Destillation getrennt werden. Das Gemisch beider geht fast constant über. Daß hier wirklich ein einheitlicher Körper von der obigen Zusammensetzung vorliege, geht erst

*) Butlerow giebt 0,932 bei 17° an, R. Kane 0,9255.

**) Die Bestimmungen des Drehungsvermögens α beziehen sich, hier und später, auf Natriumlicht, eine Flüssigkeitssäule l von 99,2 mm, und sind mit einem Laurent'schen Halbschattenapparat ausgeführt worden. Die specifischen Gewichte d sind bei 20° genommen und auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen.

Die Berechnung der specifischen Rotation geschah nach der Formel $\frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot d \cdot p}$, worin l Länge der angewandten Flüssigkeitssäule, α Drehung, d specifisches Gewicht und p Procentgehalt der Lösung bezeichnet.

aus den dargestellten Derivaten hervor. Die Substanz ist dem Laurineen-Campher isomer und mag entsprechend seinem im Nachstehenden zu schildernden ketonartigen Verhalten als „Pulegon“ bezeichnet werden.

Das Pulegon färbt sich beim Stehen auch im geschlossenen Glase rasch gelb. Es ist ein nicht sehr dünnflüssiges Oel, welches in einer Eis und Kochsalzmischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Der Versuch einer Verseifung mit alkoholischem Kali lieferte ebensowenig einen Alkohol, als die Einwirkung von Benzoë- oder Stearinsäureanhydrid einen Ester, was gegen die Ester- oder Alkoholnatur des Pulegons spricht. Durch alkoholisches Kali verharzt je nach der Länge der Einwirkung und nach der Höhe der angewandten Temperatur das Pulegon mehr oder weniger. Die allgemeinen Aldehydreactionen treten nur theilweise ein. Mit saurem schwefligsauren Natron entsteht keine feste Verbindung. Diazobenzolsulfosäure in wenig Natronlauge gelöst, zeigt auf Zusatz von Pulegon und Natriumamalgam keine violettrothe Färbung *), dagegen wird eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung geröthet. Eine alkoholisch-ammoniakalische Silberlösung wird erst nach längerem Kochen reducirt. Bei dem Verfahren von Döbner und Kunze **), Brenztraubensäure mit α -Naphthylamin und einem Aldehyd zu condensiren, gelangte ich bei Anwendung von Pulegon zu einer bei 220° schmelzenden Säure, welche auch aus Brenztraubensäure und α -Naphthylamin allein entstand. Pulegon war demnach nicht in die Reaction eingetreten. Phenylhydrazin giebt nur ölig-harzige sich sehr leicht weiter verändernde Producte.

Der Versuch, das Pulegon analog dem Carvol mit

*) Ber. d. deutschen chem. Ges. **16**, 657.

) Ann. Chem. **249, 110.

Schwefelwasserstoff in eine feste Verbindung überzuführen, welche zur Isolirung hätte dienen können, hatte negativen Erfolg.

Mit Hydroxylamin reagirt das Pulegon, wie Aldehyde und Ketone, leicht unter Bildung eines eigenthümlichen Oxims, das alle Eigenschaften einer einheitlichen Substanz besitzt. Vom Campheroxim und Menthonoxim ist die Substanz nach ihrem ganzen Verhalten durchaus verschieden.

Pulegonoxim $C_{10}H_{19}NO_2$.

Zur Darstellung verfuhr ich zunächst nach der von E. Beckmann angegebenen Vorschrift für Menthonoxim.

20 Thl. Pulegon, 50 Thl. 90procentiger Alkohol und 12 Thl. salzsaures Hydroxylamin wurden einen halben Tag lang mit der berechneten Menge doppelt kohlensaurem Natron stehen gelassen, dann eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Ausgießen des Gemisches in Wasser scheidet sich das Oxim ölig ab. In Aether gelöst, krystallisirt es beim Verdunsten des Aethers in langen Nadeln. Mehrfache Darstellungen haben gelehrt, obige Vorschrift dahin abzuändern statt der 50 Thl. 90procentigen Alkohols ein Gemenge von 10 Thl. Alkohol und 30 Thl. Aether in Anwendung zu bringen und statt in der Kälte die Reaction vorgehen zu lassen, bei größeren Mengen zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zu erhitzen. Die alkohol-ätherische Lösung wird dann abfiltrirt, Alkohol und Aether zum größeren Theil abdestillirt und der Rest der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterbleibt ein Magma von langen spießigen Krystallen. Nach dem Absaugen werden dieselben mit Aether nachgewaschen, und zweimal aus heißem Aether umkrystallisirt.

Das reine Pulegonoxim bildet seideglänzende lange dünne verfilzte Nadeln, welche bei 157° ohne Zersetzung schmelzen.

In Aether, kaltem Alkohol, Benzol, Petroleumäther sind sie schwer löslich, eine Spur anhaftendes Oel vermehrt ihre Löslichkeit ungemein.

Die Zusammensetzung des einheitlich krystallisirten und glatt schmelzenden Oxims war eine andere als die erwartete. Vermuthet wurde eine dem Campheroxim gleich zusammengesetzte Verbindung, während sie sich in Wirklichkeit von diesem durch den Mehrgehalt der Bestandtheile von einem Moleküle Wasser unterscheidet.

- I. 0,2420 g Substanz gaben 0,2216 Wasser und 0,5674 Kohlensäure.
- II. 0,2264 g Substanz gaben 0,2048 Wasser und 0,5427 Kohlensäure.
- III. 0,1638 g Substanz gaben 0,1555 Wasser und 0,3904 Kohlensäure.
- IV. 0,1849 g Substanz gaben 0,1715 Wasser und 0,4399 Kohlensäure.
- V. 0,1815 g Substanz gaben 0,1724 Wasser und 0,4313 Kohlensäure.
- VI. 0,3923 g Substanz gaben 25,6 ccm feuchten Stickstoff bei 10,5° und 770 mm Druck.
- VII. 0,4249 g Substanz gaben 27,6 ccm feuchten Stickstoff bei 3,0° und 759 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{19}NO_2$	Gefunden						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	64,86	63,94	65,37	64,98	64,90	64,81	—	—
H	10,27	10,17	10,05	10,54	10,30	10,49	—	—
O	17,30	—	—	—	—	—	—	—
N	7,57	—	—	—	—	—	7,90	8,00

Diese Abweichung in der Zusammensetzung hängt keineswegs mit einem Krystallwassergehalt des Oxims zusammen, da sämmtliche Derivate des Oxims den Mehrgehalt von zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff zeigen. Selbst bei der Reduction des Oxims bleibt ein Sauerstoffatom erhalten.

Verhalten des Oxims gegen polarisirtes Licht. Alkohollösung 1 : 10 *) $\alpha = - 6,61^\circ$

*) 1 Theil Substanz = 10 Theile Lösung.

$$d = 0,7998$$

$$[\alpha]_D = -83,44^\circ.$$

Durch die Anlagerung von Hydroxylamin ist in analoger Weise, wie dies bei Campher geschieht, die Rechtsdrehung des ursprünglichen Pulegons in eine starke Linksdrehung übergegangen.

Molekulargewicht. Die Ermittlung des Molekulargewichtes geschah nach der Raoult'schen Methode durch Gefrierpunktserniedrigung in der von E. Beckmann *) für das Laboratorium handlich gemachten Form. Das Molekulargewicht wurde der einfachen Formel $C_{10}H_{19}NO_2$ entsprechend gefunden. Als Lösungsmittel diente Eisessig.

Eisessig : Gefrierpunkt $+ 16,30^\circ$. Molekulare Erniedrigung : 39° .

g Substanz	g Lösungs- mittel	Gewichts- procent auf 100	Beobachtete Depression	Molekulargewicht	
				Gefunden	Normal- werth
0,1889	15,91	1,187	0,240	193	185
0,3270	—	2,055	0,430	186	—
0,6206	—	3,900	0,820	185	—
0,9318	—	5,856	1,255	187	—

Verhalten. Das Oxim löst sich leichter als Menthonoxim in verdünnten Säuren auf. Gegen Schwefelsäure zeigt es abweichend vom Menthonoxim im reinem Zustande grofse Widerstandsfähigkeit. 1 Th. Pulegonoxim in 10 Th. Schwefelsäure von 1,17 gelöst, schied auch bei dreimonatlichem Stehen kein Oel ab, nach dem Sättigen mit Natriumcarbonat konnte das ursprüngliche Oxim zurückerhalten werden. Versucht man jedoch aus einem noch nicht reinen, Oel enthaltenden Oxim das letztere durch Ausziehen mit Schwefelsäure rein zu

*) Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 638.

erhalten, so kann es, wenn man nicht rasch verfährt und Wärme vermeidet, vorkommen, daß man überhaupt kein festes Oxim erhält. Salzsäure löst das Oxim ebenfalls leicht, jedoch bräunt sich die Lösung nach und nach. Alkalien lösen das Oxim sehr schwer. Das Pulegonoxim reducirt beim Erwärmen sowohl Fehling'sche Lösung, als auch ammoniakalische Silberlösung.

Salzsäureverbindung, $C_{10}H_{19}NO_2HCl$.

Leitet man trockenes Salzsäuregas in eine Lösung von Oxim in Eisessig, so findet zunächst keine Abscheidung statt, fügt man dagegen ungefähr die gleiche Menge trockenen Aethers hinzu und überläßt der Ruhe, so scheiden sich schön ausgebildete Krystalle ab. Dieselben sind das einfach-salzsaure Oxim.

- I. 0,4640 g Substanz verbrauchten 20,94 $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung.
 II. 0,3962 g " " 17,88 $\frac{1}{10}$ "

	Berechnet für $C_{10}H_{19}NO_2HCl$	Gefunden	
		I.	II.
Cl	16,02	16,02	16,00.

Drehung. Alkoholische Lösung 1 = 10.

$$\alpha = -2,66^\circ \quad d = 0,8268.$$

$$[\alpha]_D = -32,43^\circ.$$

Die Abnahme der Drehungsintensität gegenüber dem freien Oxim ist auffallend, da im Campher- und Menthonoxim durch Chlorwasserstoffanlagerung die Drehung zunimmt.

Die Krystalle schmelzen zwischen 117 und 118° unter Gasentwicklung. In Wasser lösen sich dieselben leicht auf, beim Uebersättigen mit Natriumcarbonatlösung fällt das unveränderte Pulegonoxim vom Schmelzpunkt 157° aus.

Herr Privatdocent Dr. A. Fock in Berlin hatte die Freundlichkeit die krystallographischen Messungen auszuführen. Er theilt hierüber mit :

„Krystallsystem : rhombisch.

$$a : b : c = 0,6048 : 1 : 1,0477.$$

Beobachtete Formen : $b = \{010\} \infty \tilde{P} \infty$, $m = \{110\} \infty P$ und $g = \{011\} P \infty$.

Die farblosen Krystalle besitzen kurz prismatischen Habitus und sind bis 3 mm lang und 2 mm dick. Das Brachypinakoid tritt nur selten und untergeordnet auf. Die Flächen der Brachydomenzone sind ohne Ausnahme geknickt und geben mehrfache Bilder, besonders macht sich regelmässig eine vicinale Fläche bemerkbar, welche gegen das Brachydoma um 2° , gegen das Pinakoid um ca. $47\frac{1}{2}^\circ$ geneigt ist. Vielleicht, dass hier ausnahmslos monosymmetrische Durchwachsungszwillinge vorliegen, doch konnte die optische Untersuchung wegen der Inhomogenität des Materials hierfür keinen sicheren Anhalt liefern; die Auslöschungsrichtungen des Lichtes auf dem Makropinakoid und den Prismenflächen lagen, soweit eine Bestimmung möglich war, parallel den Kanten.

	Beobachtet	Berechnet
$m : b = (110) : (010)$	$58^\circ 50'$	—
$q : b = (011) : (010)$	$43^\circ 40'$	—
$m : q = (110) : (011)$	$68^\circ 15'$	$68^\circ 2'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach dem Makropinakoid.“

Benzylester des Pulegonoxims,

Zu 2 Th. Oxim wird eine Lösung von 2 Th. Benzoylchlorid in 10 Th. Aether gegeben; nach dem Verdunsten des Aethers wird der Rückstand mit Natronlauge in der Kälte behandelt, worauf der Ester zu einer weissen Masse erstarrt, welche aus verdünntem Alkohol oder einem Gemisch von Benzol und bei 50° siedendem Petroleumäther umkrystallisirt werden kann. Die farblosen Nadeln dieser Benzoylverbindung schmelzen zwischen 137 und 138° unter Gasentwicklung.

Analysen.

- I. 0,2013 g Substanz gaben 0,1504 Wasser und 0,5184 Kohlensäure.
- II. 0,1934 g Substanz gaben 0,1410 Wasser und 0,4987 Kohlensäure.
- III. 0,2342 g Substanz gaben 9,45 ebem feuchten Stickstoff bei 4° und 759 mm Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_8$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	70,58	70,23	70,32	—
H	7,96	8,30	8,10	—
N	4,84	—	—	4,90
O	16,62	—	—	—

Die Veresterung der Oximidogruppe geschieht leicht in der Kälte, versucht man dagegen das Oxim mit Benzoylchlorid zu erwärmen, so treten Zersetzungen ein, welche den Ester dunkel färben und ihn am Krystallisiren verhindern.

Acetylester des Pulegonoxims,

Bringt man das Oxim mit der fünffachen Menge Acetylchlorid zusammen, so erwärmt sich die Flüssigkeit und das Oxim geht in Lösung; sofort findet aber auch Abscheidung eines fein krystallinischen Pulvers statt, welches sich durch seinen Schmelzpunkt 117° und die Chlorreaction als das Chlorhydrat des Pulegonoxims erwies. Erwärmt man gelinde, so geht endlich auch dieses Chlorhydrat in Lösung, auf Zusatz von Wasser scheidet sich der Acetylester ab. Mit Natriumcarbonatlösung gewaschen und mehrfach aus Eisessig umkrystallisirt, erhält man ihn in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 149°.

Analysen.

- I. 0,1321 g Substanz gaben 0,1104 Wasser und 0,3054 Kohlensäure.
- II. 0,1216 g Substanz gaben 0,1035 Wasser und 0,2824 Kohlensäure.

III. 0,2586 g Substanz gaben 14,2 cbcm feuchten Stickstoff bei 18° und 747 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{21}NO_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	63,44	63,05	63,33	—
H	9,25	9,28	9,45	—
N	6,16	—	—	6,23
O	21,15	—	—	—

Dem Versuch, vom Pulegonoxim aus zu reinem Pulegon zu gelangen, stellten sich besondere Schwierigkeiten in den Weg.

Während die Abspaltung der Oximidogruppe im Menthonoxim schon durch Stehenlassen oder kurzes Erwärmen der sauren wässerigen Lösung gelingt, zeigt das Pulegonoxim eine derartige leichte Zersetzbarkeit nicht. Die hydrolytische Spaltung mit Salzsäure ist höchst unvollkommen; sowie stickstofffreie Körper entstehen, oxydiren sich dieselben unter Verharzung weiter. In gleicher Weise zersetzend wirken auch Brom und salpetrige Säure ein. Auch die Behandlung mit Natriumdisulfit nach v. Pechmann*) führte nicht zum Ziele.

Mit Bromwasserstoffsäure bildet das Pulegonoxim ein Bromhydrat (Schmelzpunkt 111°), welches ebenfalls rasch unter Verharzung zerfällt. Auch Jodwasserstoffsäure lagert sich zunächst an das Oxim zu einem Salze an, beim Erwärmen tritt jedoch Reduction ein und man gelangt zu der Base $C_{10}H_{18}ONH$, welche sich von dem Pulegonoxim in der empirischen Zusammensetzung durch den Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff unterscheidet.

Pulegonamin, $C_{10}H_{18}ONH$.

Die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Pulegonoxim erfolgt in der Weise, daß sich zunächst die Jodwasserstoff-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2904.

verbindung des Oxims $C_{10}H_{19}NO_2HJ$ bildet; erwärmt man nun den entstandenen Krystallbrei vorsichtig, so findet Lösung statt und gegen 100° tritt heftige Reaction unter Wasserstoffentwicklung ein.

Bewährt hat sich folgendes Verfahren. 20 Th. starke Jodwasserstoffsäure werden mit einer geringen Menge amorphen Phosphors entfärbt; hierzu bringt man auf einmal 10 Th. Pulegonoxim, erwärmt bis zum Eintritt der Reaction und überläßt nun das Gemisch sich selbst. Die Flüssigkeit hat sich in zwei Schichten geschieden, eine wässrig-helle und eine ölig-dunkle. Man verdünnt mit Wasser und entfärbt mit Natriumthiosulfat; durch Zusatz des letzteren wird das Oel nicht allein entfärbt, sondern es geht auch in wässrige Lösung über. Nachdem man vom abgeschiedenen Schwefel und amorphen Phosphor abfiltrirt hat, schüttelt man mit Aether aus, geringe Mengen Oel gehen in den Aether über; nach dem Versetzen mit Natronlauge bis zur deutlichen alkalischen Reaction kann man das Pulegonamin vollständig mit Aether aus der wässrigen Lösung ausziehen. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt dasselbe als ein bernsteingelbes Oel.

Das Pulegonamin hat einen aminartigen Geruch und bitteren Geschmack; in Wasser löst es sich schwer, leicht dagegen in Aether und Alkohol. Die wässrige Lösung bläut rothes Lackmuspapier. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali und Chloroform giebt es nicht die Isonitrilreaction, reducirt Fehling'sche Lösung auch nicht beim Kochen.

Salzsäureverbindung. — Leitet man trockene Salzsäure in eine ätherische Lösung von Pulegonamin, so fällt das Chlorid zunächst als Oel aus, wäscht man dasselbe mehrmals mit Aether, so erstarrt es zu einer Kruste von büscheligen Krystallen. Auf Thon ausgebreitet, werden dieselben rein weiß und können aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Die resultirenden langen Nadeln vom Schmelzpunkt 117° sind

leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Eisessig, weniger in Ligroin, schwer löslich in Aether.

Mit Platinchlorid fällt aus der concentrirten Lösung in Wasser kein Doppelsalz aus, auch nicht auf Zusatz von Alkohol und Aether. Ebensowenig konnte mit Quecksilberchlorid ein Quecksilberdoppelsalz erhalten werden.

Zur Analyse wurden die Krystalle des salzsauren Pulegonamins zwei Tage über Natronkalk im evacuirten Exsiccator getrocknet, die wässrige Lösung zeigt saure Reaction. Die Chlorbestimmung fiel bei verschiedenen Präparaten verschieden und auf $C_{10}H_{18}ONHCl$ berechnet zu hoch aus. Auch durch fortgesetztes Waschen mit Aether und neues Trocknen über Natronkalk konnten keine befriedigenden Resultate erhalten werden.

I. 0,4905 g Substanz gaben 0,3911 Chlorsilber.						
II.	0,3945 g	"	"	0,3055	"	
III.	0,1414 g	"	"	0,1106	"	
IV.	0,3127 g	"	"	0,2425	"	
V.	0,3097 g	"	"	0,2451	"	
Berechnet für		Gefunden				
$C_{10}H_{20}NOCl$		I.	II.	III.	IV.	V.
Cl	17,27	19,72	19,16	19,35	19,18	19,57.

Die Substanz war nicht einheitlich, sie enthielt außer dem einfach salzsauren Pulegonamin noch ein saures Salz beigemischt. Die Versuche, beide Salze zu trennen, hatten keinen Erfolg.

Von einer Analyse des freien Amins mußte Abstand genommen werden, da das Oel nicht genügend rein zu erhalten war. Beim Erhitzen zersetzte es sich, die gewöhnliche Reinigung der Amine durch fractionirte Destillation war daher ausgeschlossen.

Pulegonaminphenylthioharnstoff und die *Benzoylverbindung* des Pulegonamins sind jedoch schön krystallisirende Körper und daher leicht rein zu erhalten. Aus ihrer Zu-

sammensetzung wurde diejenige des Pulegonamins gleich $C_{10}H_{18}ONH$ erkannt.

Pulegonaminphenylthioharnstoff,

Versetzt man eine Lösung von Pulegonamin in Benzol mit der molekularen Menge Phenylsenföl und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, so fällt der Thioharnstoff in weissen glänzenden Blättchen aus; einmal aus Benzol umkrystallisirt war derselbe analysenrein. Schmelzpunkt 198° .

0,1978 g Substanz gaben 0,1552 schwefelsauren Baryt.

0,1978 g " " 0,1556 " "

	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2OS$	Gefunden	
		I.	II.
S	10,54	10,77	10,79.

Benzoylpulegonamin $C_{10}H_{18}ON.C_6H_5CO$.

Zu einer Auflösung von Pulegonamin in trockenem Aether wurde die molekulare Menge Benzoylchlorid hinzugefügt. Die Reaction trat unter Erwärmung ein. Der Aether wurde kalt verdunstet, es hinterblieb eine zähflüssige Masse, welche beim Durchrühren mit kalter Natronlauge fest wurde. Nachdem das überschüssige Benzoylchlorid durch die Natronlauge vollkommen zersetzt war, wurde der Krystallbrei mit Wasser ausgewaschen, auf Thon ausgebreitet und endlich ausgepreßt. Die Krystalle wurden zum Schlufs zweimal aus verdünntem warmen Alkohol umkrystallisirt, mit der Vorsicht, die Temperatur nicht über 50° steigen zu lassen, da anderenfalls das Benzoylpulegonamin sich ölig abschied.

Das Benzoylpulegonamin bildet schöne, weisse, glänzende federige Krystalle vom Schmelzpunkt $100,5$ bis 101° . Dieselben sind schwer löslich in Wasser, Aether, Benzol, leicht

löslich in Alkohol. Auch die Benzoylverbindung des Pulegonamins zeigt nicht die Isonitrilreaction.

- I. 0,1819 g Substanz gaben 0,1429 Wasser und 0,4970 Kohlensäure.
- II. 0,1991 g Substanz gaben 0,1549 Wasser und 0,5449 Kohlensäure.
- III. 0,2008 g Substanz gaben 8,75 cbcm feuchten Stickstoff bei 7° und 766 mm Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}NO_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	74,72	74,52	74,64	—
H	8,43	8,72	8,64	—
N	5,12	—	—	5,35
O	11,73	—	—	—

Aus der Zusammensetzung seiner Benzoylverbindung und des Pulegonaminphenylthioharnstoffs darf man auf die empirische Formel $C_{10}H_{18}ONH$ des Pulegonamins schließen. Die Jodwasserstoffsäure hat demnach ein Sauerstoffatom aus dem Pulegonoxim entfernt, ohne sonst etwas an der empirischen Zusammensetzung geändert zu haben.

Methylpulegonamin $C_{10}H_{18}ON.CH_3$.

Jodmethyl wirkt auf Pulegonamin unter Wärmeentwicklung ein, welche sich bis zum Sieden des Jodmethyls steigert. Nach Beendigung der ersten Reaction wird noch einige Zeit auf dem Wasserbade am Steigrohr erwärmt, sodann das überschüssige Jodmethyl abdestillirt. Die zurückbleibende Krystallmasse löst man in Wasser, filtrirt von abgeschiedenen dunklen Zersetzungsproducten ab, und zersetzt endlich mit Kalilauge. Die entstandene neue Base hinterbleibt aus der ätherischen Lösung im Vacuum als ein hellgelbes Oel vom Geruch der Heringslake. Diese neue Base gab ebenfalls keine Isonitrilreaction, mit Platinchlorid aber ein Doppelsalz.

Das Platindoppelsalz des Methylpulegonamins krystallisirte in wohlausgebildeten gelben prisinatischen Nadeln, welche schwer löslich in Alkohol und Aether waren, auch durch Umkrystallisiren aus Wasser erhalten werden konnten und in demselben nicht so leicht löslich sind als Platinsalmiak.

Die Analyse bestätigte, dafs in dem Pulegonamin durch die Einwirkung von Jodmethyl eine Methylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms eingetreten ist.

I. 0,0523 g Platindoppelsalz gaben 0,0130 Platin.

II. 0,12175 g " " 0,03056 "

	Berechnet für (C ₁₁ H ₂₂ NOCl) ₂ + PtCl ₄	Gefunden	
		I.	II.
Pt	25,03	24,86	25,10.

Verhalten von Pulegonamin und Methylpulegonamin gegen Kalilauge.

Die beiden Basen, Pulegonamin und Methylpulegonamin, spalten beim Kochen mit concentrirter Kalilauge ihren Stickstoff ab, die erstere in Form von Ammoniak, die zweite als Methylamin.

Leitet man in eine Mischung von Pulegonamin und concentrirter Kalilauge einen kräftigen Wasserdampfstrom, so destillirt, neben unverändertem Pulegonamin, Ammoniak und ein Oel über. Wiederholt man die Destillation mehrmals, so kann man das Pulegonamin vollständig in Ammoniak und in das Oel spalten. Das Ammoniak wurde durch den Geruch und den charakteristischen Platinsalmiak nachgewiesen.

Das Methylpulegonamin verhält sich dem Pulegonamin vollständig analog, mit Kalilauge spaltet es bei gleicher Behandlung aufser dem Oel Methylamin ab, welches durch die Täfelchen seines Platindoppelsalzes als solches erkannt wurde. Zur Sicherstellung wurde eine Platinbestimmung des Methylaminplatinchlorides ausgeführt.

0,2008 g Substanz gaben 0,0809 Platin.

	Berechnet für (CH ₆ NCl) ₄ PtCl ₄	Gefunden
Pt	41,19	40,29.

Das sich aus beiden Verbindungen abscheidende Oel verhielt sich ähnlich der Hauptfraction des Poleiöls, dem Pulegon. Es hatte ein specifisches Gewicht von 0,9524 (Pulegon 0,9323). Die Ebene des polarisirten Lichtstrahles wurde nach rechts abgelenkt.

Drehung *) : $\alpha = + 13,50^\circ$. $d = 0,9524$. $[\alpha]_D = + 14,17^\circ$.

Der Brechungsindex *) wich nicht bedeutend von dem für Pulegon ermittelten ab. $n_D = 1,47935$.

Ebenso gab das erhaltene Oel gleich dem Pulegon bei der Behandlung mit Hydroxylamin das bei 157° schmelzende Pulegonoxim, auch sein Verhalten gegen metallisches Natrium war, wie weiter unten gezeigt werden wird, analog dem des Pulegons. Die Analysen stimmten jedoch nicht auf die für das Pulegon ermittelten Zahlen und zwar wurde Kohlenstoff zu gering gefunden. Reinigung des erhaltenen Oels durch Destillation im Vacuum verbesserte die Zahlen, wie Analyse III lehrt, nicht.

- I. 0,1720 g Substanz gaben 0,1618 Wasser und 0,4797 Kohlen-säure.
 II. 0,1781 g Substanz gaben 0,1692 Wasser und 0,4999 Kohlen-säure.
 III. 0,2493 g Substanz gaben 0,2233 Wasser und 0,6714 Kohlen-säure.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₆ O	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	78,94	76,06	76,55	73,45
H	10,53	10,45	10,55	9,95
O	10,53	—	—	—

Die wenig befriedigende Uebereinstimmung der Analysen wird durch einen geringen Rückhalt von Stickstoff in dem

*) Pulegon $\alpha = + 21,16^\circ$; $d = 0,9323$; $[\alpha]_D = + 22,89^\circ$; $n_D = 1,47018$, (vgl. S. 20).

durch Abspaltung gewonnenen Oel erklärlich. Die Hauptmenge des analysirten Oeles darf man wohl als das dem Pulegonoxim und den übrigen Derivaten zu Grunde liegende Keton (bezw. Aldehyd) ansehen.

Nachdem die empirische Zusammensetzung und der Charakter des aus Poleiöl isolirten Pulegons erkannt worden waren, wurde auch das Molekulargewicht und die Molekularrefraction desselben festgestellt. Die Bestimmung des Molekulargewichts nach Raoult mit dem Beckmann'schen Gefrierpunktsapparat ausgeführt, deutet auf die einfache Formel $C_{10}H_{16}O$.

A. Lösungsmittel : Benzol; Erstarrungspunkt $+ 5,445^{\circ}$. Molekulare Erniedrigung : 50° .

g Substanz	g Lösungs- mittel	Gewichts- procent auf 100	Beobachtete Depression	Molekulargewicht	
				Gefunden	Normal- werth
I. 0,1985	14,62	1,358	0,475	143	152
0,9253	—	6,33	2,133	148	—
II. 0,0735	13,64	0,539	0,191	141	152
0,2035	—	1,492	0,518	144	—
0,4445	—	3,259	1,106	147	—
0,8487	—	6,220	2,071	150	—

B. Lösungsmittel : Eisessig; Erstarrungspunkt $+ 16,027^{\circ}$. Molekulare Erniedrigung : 39° .

g Substanz	g Lösungs- mittel	Gewichts- procent auf 100	Beobachtete Depression	Molekulargewicht	
				Gefunden	Normal- werth
I. 0,5457	17,98	3,035	0,737	161	152
1,7877	—	9,940	2,317	167	—
II. 0,0662	16,84	0,393	0,101	152	152
0,2351	—	1,396	0,344	158	—
0,8221	—	4,882	1,152	165	—
1,6213	—	9,630	2,248	167	—

Molekulares Brechungsvermögen *).

$$n_D = 1,47018; d_{20}^{20} 0,9313$$

Berechnet für

Gefunden

$$M_D = 45,82$$

$$45,55.$$

Die Molekularrefraction **) des Pulegons läßt unter Berücksichtigung der einfachen Formel $C_{10}H_{16}O$ außer dem aus chemischen Gründen angenommenen Carbonylsauerstoff auch eine doppelte Bindung vermuthen.

Die isomeren Körper, Campher und Pulegon, leisten im Gegensatz zu dem um zwei Atome Wasserstoff reicheren Menthon und dem um zwei Atome Wasserstoff ärmeren Carvol invertirenden Mitteln gegenüber stärkeren Widerstand. Linksmenthon läßt sich in Rechtsmenthon, Rechtsmenthon in optisch fast inactive Menthongemenge mit concentrirter Schwefelsäure überführen. Die Carvole lagern sich leicht in Carvacrol um, wie in einer späteren Mittheilung gezeigt werden wird. Bei Campher ist eine derartige Inversion ausgeschlossen, Pulegon verändert bei der Behandlung mit Schwefelsäure seine Drehung nur um wenige Grade.

Pulegon vor der Invertirung $\alpha = + 21,16^\circ$.

Pulegon nach der Invertirung $\alpha = + 18,58^\circ$.

Die Abnahme der Drehung ist vielleicht auf eine Verharzung des dunkler gefärbten destillirten Präparates zu schieben,

*) Die Refraction wurde bei einer Temperatur von 20° für Natriumlicht mit Hilfe eines Pulfrich'schen Refractometers bestimmt. Aus den beobachteten Brechungsindices wurde n_D nach der Formel von Lorenz (Zeitschr. f. phys. Chemie **1**, 310) $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)_D^P$ gefunden und M_D berechnet aus den für Natriumlicht von E. Conrady (Zeitschr. f. phys. Chemie **3**, 216) ermittelten Atomrefractionen.

**) Vgl. Anm. S. 8.

hervorgerufen durch die Wasserdämpfe. Die Destillation im Wasserdampfstrom, welche bei den so empfindlichen Menthonen nur eine Verminderung der Drehung um wenige Minuten hervorruft, bewirkt beim Pulegon eine Abnahme von nahezu zwei Grad.

Pulegon vor der Destillation $\alpha = + 21,16^{\circ}$.

Pulegon nach der Destillation $\alpha = + 19,25^{\circ}$.

Die Neigung des Pulegons zum Verharzen unterscheidet es vom Campher, Carvol und Menthon, diese halten sich unbeschränkte Zeit unverändert, jenes färbt sich rasch gelb, nach längerem Aufbewahren braun.

Die aus optischen Gründen im Pulegon angenommene doppelte Bindung ist auch chemisch nachweisbar. Schon Butlerow hatte gefunden, daß das Poleiöl Salzsäure absorbire. Meine Versuche mit Salzsäuregas in der von O. Wallach *) bei Cineol angewandten Art und Weise, führten nicht zu festen Producten. Bei der Anwendung von gasförmiger Bromwasserstoffsäure dagegen erhielt ich schöne Krystalle, welche, wenn auch leicht zersetzbar, jedoch recht gut rein zu erhalten waren.

Anlagerung von Bromwasserstoff an Pulegon.

Praktisch bewährte sich folgende Methode der Darstellung des Bromwasserstoffpulegons. In eine Lösung von Pulegon in niedrig siedendem Petroleumäther wurde unter Abkühlung ein lebhafter Strom von getrockneter Bromwasserstoffsäure eingeleitet, so lange das Gas noch aufgenommen wurde. Die Flüssigkeit bräunte sich etwas. Beim folgenden Abblasen des Petroleumäthers in einem kräftigen Luftstrom schieden sich kleine glänzende farblose Krystalle aus, welche mit 50procentigem Alkohol gewaschen und auf einem Witt'schen Filter ab-

*) Wallach u. Brass, Ann. Chem. **225**, 291.

gesogen wurden. Die so dargestellten Krystalle reagieren sauer; man löst sie in Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit kalter verdünnter Natronlauge aus. Nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert erscheint die Bromwasserstoffverbindung in wohl ausgebildeten farblosen wetzsteinartigen Krystallen vom Schmelzpunkt $40,5^{\circ}$. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und Aether; durch verdünnte kalte Natronlauge und durch Erwärmen mit Natriumcarbonatlösung werden sie nicht zersetzt. Die Brombestimmung erweist die erfolgte Anlagerung von einem Molekül Bromwasserstoff an ein Molekül Pulegon.

I.	0,2150 g Substanz	gaben	0,1726 Bromsilber.
II.	0,2092 g	" "	0,1682 "
	Berechnet für		Gefunden
	$C_{10}H_{17}OBr$		I. II.
Br	34,33		34,17 34,22.

Das Bromwasserstoffpulegon zersetzt sich nach zwei bis drei Tagen, auch in einer Kohlensäureatmosphäre in Glasröhren eingeschlossen, beziehentlich lagert sich in ein braunes dickflüssiges Oel um. Versuche, Bromwasserstoff nochmals an die Bromwasserstoffverbindung anzulagern, blieben erfolglos.

Während das ursprüngliche Pulegon die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach rechts dreht, zeigt die Bromwasserstoffverbindung Linksdrehung.

Drehung in alkoholischer Lösung $1 = 5$.

$$\alpha = - 5,75^{\circ}. \quad d = 0,8555.$$

$$[\alpha]_D = - 33,88^{\circ}.$$

Bromwasserstoffpulegonoxim.

Behandelt man Bromwasserstoffpulegon mit der berechneten Menge Hydroxylamin in der für Pulegonoxim angegebenen Weise, so erhält man flache, glänzende, viereckige Täfelchen vom Schmelzpunkt 38° , welche Brom und Stickstoff enthalten und daher wahrscheinlich als eine Verbindung von

der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}BrNOH$ anzusehen sind. Schon beim Stehen verwandeln sich die Täfelchen in büschelige Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 110° , welche wohl Stickstoff enthalten, aber bromfrei sind. Ueberläßt man das Reactionsproduct aus Bromwasserstoffpulegon und Hydroxylamin, welches meist als ein schwer flüssiges Oel erhalten wird, längere Zeit sich selbst, so krystallisiren schließlicly die langen Nadeln des in Aether schwer löslichen normalen Pulegonoxims vom Schmelzpunkt 157° aus. Wasser vermag hiernach, wie es scheint, das Bromwasserstoffpulegonoxim unter Freimachung von Bromwasserstoff und Anlagerung der Elemente des Wassers in normales Pulegonoxim $C_{10}H_{18}ONOH$ zurückzuführen. Da aber die Menge des auskrystallisirenden Pulegonoxims nur gering ist, soll der Vorgang, wenn neues Material zur Verfügung steht, näher untersucht werden, insbesondere auch mit Rücksicht auf die interessanten Versuche Goldschmidt's *), welcher aus Bromwasserstoffcarvol ein Isocarvoxim darstellen konnte.

Abspaltung des Bromwasserstoffs aus dem Bromwasserstoffpulegon.

Durch die starken Basen, Kali und Natron, konnte das Brom aus dem Bromwasserstoffpulegon nicht entfernt werden. Es empfahl sich daher in erster Linie frisch gefälltes Silberoxyd in Anwendung zu bringen.

Um eine Reduction des Silbers zu vermeiden, wurde das Silberoxyd mit dem Bromwasserstoffpulegon zehn Stunden lang in ätherischer Lösung am Rückflusskühler erhitzt. Das erhaltene Oel war noch etwas bromhaltig, verhielt sich aber sonst ähnlich dem Pulegon.

*) Goldschmidt und Kisser, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2071 (1887).

Drehung. $\alpha = + 12,00^\circ$. $d = 0,9343$.

$$[\alpha]_D = 12,95^\circ.$$

Mit Bromwasserstoff bildete es wiederum das bei $40,5^\circ$ schmelzende Bromwasserstoffadditionsproduct. Ebenso gab es das normale Oxim vom Schmelzpunkt 157° .

Silberoxyd konnte bei höherer Temperatur nicht angewendet werden, da es von dem Pulegon zum Metall reducirt wurde. Bleioxyd ermöglicht die Entfernung des Broms, ohne daß eine Oxydation des Pulegons zu befürchten wäre.

Bromwasserstoffpulegon wurde mit frisch gefälltem Bleihydroxyd vierzig Stunden am Rückflusskühler in alkoholischer Lösung gekocht. Nach der Entfernung der Bleisalze resultirte ein gelbliches Oel, welches im Geruch und Geschmack dem Pulegon ähnelte; auch die übrigen Eigenschaften deuteten auf Pulegon. Das Oel war fast vollkommen bromfrei. Mit Hydroxylamin behandelt, liefert es leicht ein festes Oxim, welches ungereinigt bei 110° schmilzt, dessen Schmelzpunkt aber bei mehrmaligem Umkrystallisiren bis 157° in die Höhe geht, wobei allerdings sehr viel Substanz in den Mutterlaugen zurückbleibt. Das Oel nimmt Bromwasserstoff auf, ohne die früher beschriebenen Krystalle zu geben. Dieser Umstand, sowie die schwache Rechtsdrehung unterschieden es von dem reinen Pulegon.

Brechungsindex : $n_D = 1,47292$.

Drehung. $\alpha = + 5,03^\circ$. $d = 0,9402$.

$$[\alpha]_D = + 5,39^\circ.$$

Verhalten von Bromwasserstoffpulegon gegen Zinkstaub.

Das Bromwasserstoffpulegon ist nach dem Vorhergehenden als ein Menthon ($C_{10}H_{18}O$) bzw. ein Isomeres des Menthons aufzufassen, worin ein Wasserstoffatom durch ein Bromatom ersetzt ist ($C_{10}H_{17}BrO$). Es mußte nun versucht werden, durch Austausch des Bromatoms gegen Wasserstoff zu einem

Menthon oder einem dem Menthon isomeren Körper mit hydriertem Benzolring zu gelangen. J. Wislicenus hat bei vielen bromhaltigen Körpern dieselbe Substitution durch Zinkstaub mit Erfolg vorgenommen.

Bromwasserstoffpulegon wurde mit dem doppelten Gewichte gereinigten Zinkstaubes in alkoholischer Lösung behandelt. Je nach den Versuchsbedingungen gelangte man zu Oelen, welche die Ebene des Lichtes verschieden stark nach links drehen. Der Drehungssinn der Bromwasserstoffverbindung war also bei der Hydrierung erhalten geblieben. Von großem Einfluß erwies es sich, ob die Substitution in der Wärme oder bei niedriger Temperatur vorgenommen wurde. Die spezifischen Gewichte der erhaltenen Oele schwanken zwischen 0,9071 und 0,9207. Die Drehung betrug :

$$\alpha = -10,30^{\circ}; -14,63^{\circ}; -14,83^{\circ}; -17,38^{\circ}; -20,25^{\circ}.$$

Das zuletzt genannte Product war mit Ausschließung jeder Erwärmung dargestellt worden. Das wie Menthon dünnflüssige Oel stimmte auch in Geruch und Geschmack genau mit dem Menthon überein.

$$\text{Drehung. } \alpha = -20,25^{\circ}. \quad d = 0,9146.$$

$$[\alpha]_D = -22,32^{\circ}.$$

Das Oel von der Drehung $\alpha = -14,63^{\circ}$ wurde der fractionirten Destillation unterworfen, die Hauptmenge ging zwischen 206 und 212° über, drehte aber nach der Destillation rechts.

$$\text{Drehung. } \alpha = +12,50^{\circ}. \quad d = 0,9207.$$

$$[\alpha]_D = +13,68^{\circ}.$$

Der Menthoncharakter der erhaltenen Oele zeigte sich auch in der leichten Invertirbarkeit durch concentrirte Schwefelsäure *).

*) Die Technik dieser Versuche ist die bei der Inversion von Linksmenthon in Rechtsmenthon von Beckmann beschriebene. Ann. Chem. 250, 334.

Die Schwefelsäure führt die linksdrehenden und schwach rechtsdrehenden Oele in stark rechtsdrehende Producte über, als Maximum wurde $\alpha = + 25,00^\circ$ erreicht.

Drehung. $\alpha = + 25,00^\circ$. $d = 0,9163$.

$[\alpha]_D = + 27,50^\circ$.

I.

II.

Vor der Inversion : $\alpha = - 10,30^\circ$ $+ 12,50^\circ$.

Nach der Inversion : $\alpha = + 25,00^\circ$ $+ 22,48^\circ$.

Durch die Destillation im Wasserdampfstrom wird die Drehungsintensität vermindert. (Vor der Destillation $\alpha = + 25,00^\circ$, nach der Destillation $\alpha = + 20,41^\circ$.)

Im entgegengesetzten Sinne invertirend wirkt, wie schon E. Beckmann bei den Menthonen gezeigt hat, eine Lösung von Natrium in Alkohol (1 + 10).

Vor der Inversion : $\alpha = + 22,48^\circ$.

Nach der Inversion : $\alpha = + 12,33^\circ$.

Die äußeren Eigenschaften, die leichte Invertirbarkeit, die Stärke der Drehung theilen die durch Zinkstaub aus Bromwasserstoffpulegon erhaltenen Körper mit den von E. Beckmann beschriebenen Menthonen. Das Oxim des Linksderivates jedoch, welches zur Identificirung dargestellt wurde, zeigt, wenn schon es damit in der empirischen Zusammensetzung übereinstimmt, merkliche Abweichungen vom Linksmenthonoxim.

Oximidoderivate.

1) Behandelt man das Präparat von der Linksdrehung $\alpha = - 17,38$ mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Natriumdicarbonat, so erhält man leicht ein festes Oxim vom Schmelzpunkte 50 bis 72° . Durch Abpressen der Krystalle und zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das Oxim zwischen 84 und 85° glatt schmelzend. Dasselbe ist leicht löslich in

Alkohol, Aether, Petroleumäther. Nach der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung hat es die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}NOH$.

- I. 0,1921 g Substanz gaben 0,1884 Wasser und 0,4992 Kohlensäure.
 II. 0,2161 g Substanz gaben 0,2140 Wasser und 0,5618 Kohlensäure.
 III. 0,3866 g Substanz gaben 29,6 cbcm feuchten Stickstoff bei 18,5° und 753,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}NO$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	71,00	70,87	70,90	—
H	11,24	10,90	11,00	—
N	8,28	—	—	8,76
O	9,48	—	—	—

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung.

Lösungsmittel : Eisessig ; Erstarrungspunkt + 16,027°.
 Molekulare Erniedrigung 39°.

g Substanz	g Lösungs- mittel	Gewichts- procent auf 100	Beobachtete Depression	Molekulargewicht	
				Gefunden	Normal- werth
0,0286	14,99	0,190	0,042	176	169
0,0650	—	0,433	0,102	165	—

Die Lösung des Oxims in Alkohol lenkte die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach links ab.

Alkoholische Lösung. $l = 5$.

$$\alpha = - 5,67. \quad d = 0,8277.$$

$$[\alpha]_D = - 34,53.$$

Alkoholische Lösung. $l = 10$.

$$\alpha = - 2,83. \quad d = 0,8114.$$

$$[\alpha]_D = - 35,15.$$

Das Oxim löst sich in Laugen und Säuren auf. Eine Lösung von 1 Th. Oxim in 25 Th. Schwefelsäure von 1,17

spezifischem Gewicht scheidet beim Stehen gleich wie Menthonoxim das Keton ab, während eine gleiche Lösung von Pulegonoxim auch bei längerer Einwirkung sich nicht verändert. Das mit Schwefelsäure freigemachte Keton liefert bei erneuter Einwirkung von Hydroxylamin wiederum das ursprüngliche Oxim, dessen Schmelzpunkt aber um einige Grad tiefer gefunden wird (zwischen 78 und 82°).

Löst man das Oxim in absolutem Aether und leitet trockenes Salzsäuregas ein, so fällt die Chlorwasserstoffverbindung des Oxims in farblosen glänzenden Krystallen aus; dieselben wurden mehrmals mit Aether gewaschen und endlich im evacuirten Exsiccator getrocknet. Das Chlorhydrat schmilzt zwischen 106 und 107° ohne merkliche Bräunung und Zersetzung. In Wasser ist es schwer löslich, leichter in Alkohol, unlöslich in Aether. Die alkoholische Lösung bräunt sich beim Stehen.

0,2211 g Substanz verbrauchten 10,77 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge.

	Berechnet für $C_{10}H_{20}NOCl$	Gefunden
Cl	17,28	17,30.

Drehung. Alkoholische Lösung 1 = 5.

$$\alpha = -13,92^\circ. \quad d = 0,8415.$$

$$[\alpha]_D = -83,37^\circ.$$

Macht man das Oxim aus der salzsauren Verbindung mit Natronlauge wieder frei, so erhält man es mit fast unveränderten Eigenschaften zurück.

1. Schmelzpunkt 78 bis 82°.

2. Drehung. Alkoholische Lösung 1 = 10.

$$\alpha = -2,95^\circ. \quad d = 0,8114.$$

$$[\alpha]_D = -36,64^\circ.$$

2) Das destillierte rechtsdrehende Präparat ($\alpha = +12,50^\circ$) wurde ebenfalls in gleicher Weise mit Hydroxylamin behandelt. Es schieden sich hier bei längerem Stehen Nadeln vom Schmelzpunkt 72° aus, welche in Alkohol gelöst, Linksdrehung zeigten.

Drehung. Alkoholische Lösung 1 = 5.

$$\alpha = - 3,75^{\circ}. \quad d = 0,8277.$$

$$[\alpha]_D = - 22,83^{\circ}.$$

0,2497 g Substanz gaben 20 cbcm feuchten Stickstoff bei 24° und 751 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}NO$	Gefunden
N	8,28	8,87.

3) Endlich wurde auch das mit Schwefelsäure invertirte Oel ($\alpha = + 20,25^{\circ}$), ohne vorher fractionirt worden zu sein, mit Hydroxylamin behandelt, es schieden sich erst nach acht-tägigem Stehen wenige lange Krystallnadeln ab, welche durch ihren Schmelzpunkt 157° und durch ihre Unlöslichkeit in Aether als normales Pulegonoxim $C_{10}H_{18}ONOH$ erkannt wurden. Im Wesentlichen war jedoch ein öliges Oxim entstanden.

Es liegt hiernach die Vermuthung nahe, dafs bei der Behandlung vom Bromwasserstoffpulegon mit Zinkstaub, neben verschwindenden Mengen Pulegon sich ein Isomeres des Menthons, wenn nicht vielleicht Menthon selbst, bildet. Es wurde versucht, den Schmelzpunkt von reinem aus Linksmenthon dargestelltem Linksmenthonoxim durch mehrmaliges Umkrystallisiren zu erhöhen, jedoch war er nicht über den von E. Beckmann angegebenen (59°) zu bringen. Auch Versuche, Pulegonoxim und Linksmenthonoxim zusammen krystallisiren zu lassen, blieben erfolglos, schon äußerlich konnte man die starken Spiefse des Pulegonoxims von den feinen elastischen Krystallnadeln des Menthonoxims unterscheiden, mit Leichtigkeit liefs sich durch Aether das hochschmelzende Pulegonoxim von dem niedrig schmelzenden Menthonoxim trennen. Die Frage, ob durch die Hydrirung Linksmenthon entstanden ist, läfst sich auf diese Weise nicht beantworten. Durch Ueberführung des erhaltenen Ketons in den zugehörigen Alkohol wurde eine Klärung erhofft.

*Verhalten des hydrirten und normalen Pulegons gegen
metallisches Natrium.*

Behandelt man Links- oder Rechtsmenthon mit metallischem Natrium unter Anwendung eines indifferenten Lösungsmittels, z. B. wasserfreien Aethers, so bildet sich Menthol- und Menthonnatrium

Diese von E. Beckmann studirte Reaction, über welche eine ausführliche Veröffentlichung noch aussteht*), findet auch in der Kälte statt. Zersetzt man diese Natriumverbindungen mit Wasser, so gelangt man zu Menthon und Menthol. Die Einwirkung von Natrium ein zweites Mal in wasserfreiem Aether ausgeführt, liefert nur Mentholnatrium, da der von der Einwirkung des Natriums auf Menthol frei werdende Wasserstoff im Entstehungszustand das Menthonnatrium vollständig zu Mentholnatrium reducirt.

Aus Links- und Rechtsmenthon entsteht ein die Ebene des polarisirten Lichtes schwach linksdrehendes Gemisch isomerer nur theilweise fest werdender Menthole, aus welchem mit Hülfe von Benzoösäureanhydrid das Benzoylmenthol in reichlichen Mengen isolirt werden kann. Neben dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Menthol wird stets etwas harzartiges nicht flüchtiges Pinakon gebildet.

Das hydrirte Pulegon ($\alpha = -17,38^\circ$), welches das Oxim vom Schmelzpunkt 85° gegeben hatte, wurde zu der Ueberführung in den Alkohol verwendet. Dementsprechend wurde es zweimal mit Natriumdraht in wasserfreier ätherischer

*) Vorläufige Mittheilung findet sich Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 912; vgl. D. R. P. No. 42453 vom 27. März 1887.

Lösung behandelt, nach jeder Behandlung der vom unzersetzten Natrium befreite Aether mit Wasser geschüttelt, der Aether getrocknet und verdunstet. Nach der letzten Einwirkung wurde das Reactionsproduct der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das erhaltene Oel erstarrte zu einer krystallinisch-öligen Masse von pfefferminzartigem erfrischenden Geruch und Geschmack, welche in Alkohol gelöst die Lichtebene nach links ablenkte.

Drehung. Alkoholische Lösung. $1 = 5$.

$$\alpha = -3,45^{\circ}. \quad d = 0,8158.$$

$$[\alpha]_D = -21,31^{\circ}.$$

Linksmenthol läßt sich ungemein leicht durch das Benzoat charakterisiren. Es wurde daher die Krystallmasse mit Benzoësäureanhydrid in der doppelten molekularen Menge drei Stunden lang auf 160° erwärmt. Darauf durch Kochen mit Natriumcarbonatlösung von dem überschüssigen Benzoësäureanhydrid und der gebildeten Benzoësäure befreit, wurde der Ester in Aether gelöst und die ätherische Lösung mit kalter verdünnter Natronlauge geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb das Benzoat in Krystallnadeln, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, sich als Linksmenthylbenzoat erwiesen. Schmelzpunkt und Ablenkung des polarisirten Lichtstrahles wurden vollständig übereinstimmend mit dem aus Linksmenthol und Benzoësäureanhydrid erhaltenen Menthylbenzoat gefunden. Ersterer lag zwischen 53 und 54° , das Licht wurde nach links abgelenkt und zwar mit der gleichen Intensität wie beim Controlpräparat.

Drehung. Alkoholische Lösung. $1 = 5$.

$$\alpha = -14,33^{\circ}. \quad d = 0,8312.$$

$$[\alpha]_D = -86,89^{\circ}.$$

Für Menthylbenzat aus Linksmenthol wurde gefunden :

$$\alpha = -14,25^{\circ}; [\alpha]_D = -86,41^{\circ}.$$

Bei der Behandlung des hydrirten Pulegons mit metallischem Natrium war das normale Linksmenthol entstanden, wie durch das Benzoat nachgewiesen wurde. Die in dem Reductionsproduct wahrscheinlich vorhandenen isomeren Menthole konnten durch das Benzoat nicht getrennt werden, da immer nur Linksmenthylbenzoat auskrystallisirt. Die angewandte für die Veresterung allerdings nothwendige hohe Temperatur, desgleichen vielleicht auch der Einfluss des Anhydrides können umlagernd auf etwaige Isomere des Menthols wirken, und werden immer zu der stabilen Linksform führen. In der Kälte läßt sich der Ester nach der von Baumann*) angegebenen Vorschrift durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge nicht darstellen. Menthol kommt unverändert heraus. Nachgewiesen ist der innige Zusammenhang der aus der Bromwasserstoffverbindung des Pulegons erhaltenen menthonartigen Ketone mit Menthol.

Auch direct gelingt es durch Reduction von Pulegon zum Menthol zu gelangen. Wiederum wurde die Reduction mit Natriummetall in ätherischer Lösung ausgeführt. Bei dreimaliger Behandlung des Pulegons mit Natrium erhält man nach der Destillation mit Wasserdampf eine weißse schon bei gewöhnlicher Temperatur erstarrende Krystallmasse. Dieselbe auf Thon ausgebreitet hinterließ lange weiche Krystallnadeln von dem bekannten Menthol-Geruch und Geschmack, welche bei 38° schmolzen. Es entstehen als Nebenproducte ein in Natronlauge lösliches Harz, welches in die wässrige Lösung übergeht und ein unlösliches Harz, welches wahrscheinlich dem Menthonpinakon entspricht. Aus 100 Theilen Pulegon wurden erhalten 40 Th. Menthol, 40 Th. pinakonartiges Harz, 20 Th. säureartiges Harz. Schon bei zweimaliger Behandlung mit Natrium erhält man ein mentholartig riechendes Oel,

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 3218.

welches in einer Kältemischung erstarrt und das polarisirte Licht nach links ablenkt ($\alpha = -27^\circ$). Die Charakterisirung des Menthols geschah durch den Benzoësäureester und durch das Linksmenthonoxim.

Benzoësäureester. — Die Krystalle vom Schmelzpunkt 38° wurden zur Veresterung wie beschrieben mit Benzoësäureanhydrid behandelt. Der umkrystallisirte Ester schmolz normal zwischen 53 und 54° .

Drehung. Alkoholische Lösung $1 = 5$.

$$\alpha = -14,25^\circ; [\alpha]_D = -86,41^\circ.$$

Auch die procentische Zusammensetzung wurde mit der des Menthylbenzoats übereinstimmend gefunden.

0,2186 g Substanz gaben 0,1836 Wasser und 0,6269 Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4$	Gefunden
C	78,46	78,21
H	9,23	9,33
O	12,31	—

Linksmenthonoxim. — E. Beckmann*) gelang es, Linksmenthol durch Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure in der Kälte quantitativ in Linksmenthon überzuführen, bei der folgenden Behandlung mit Hydroxylamin lieferte dieses Menthon ein Oxim vom Schmelzpunkt 58 bis 59° . Das erhaltene Menthol in gleicher Weise behandelt, lieferte ein Oxim vom Schmelzpunkt 52° , derselbe erhöhte sich nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bis 58° .

0,2344 g Substanz gaben 17,3 cbcm feuchten Stickstoff bei 18° und 757 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{19}NO$	Gefunden
N	8,28	8,45.

Unerwähnt mag nicht bleiben, dafs auch das aus Pulegonamin mit Kalilauge abgespaltene Pulegon durch Natrium in

*) Ann. Chem. **250**, 325.

Menthol übergeführt wurde, aus welchem das bei 54° schmelzende linksdrehende Menthylbenzoat resultirte.

Schlussbetrachtungen.

Die vorstehende Untersuchung führt im Hauptbestandtheil des spanischen Poleiöls, dem Pulegon — $C_{10}H_{16}O$ —, einen dem Campher isomeren und chemisch ähnlichen Körper vor Augen, welcher durch Wasserstoffaufnahme in Menthol — $C_{10}H_{20}O$ — übergeführt werden kann. Aufser der gleichen empirischen Zusammensetzung mit Campher theilt das Pulegon auch den Ketoncharakter mit ihm. Durch Hydroxylaminanlagerung gelangt man zu dem Pulegonoxim — $C_{10}H_{18}ONOH$ —, welches sich von dem Campheroxim — $C_{10}H_{16}ONOH$ — durch einen Mehrgehalt von zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff unterscheidet. Ebenso wie beim Campheroxim geht hierbei die Rechtsdrehung des ursprünglichen Ketons in eine starke Linksdrehung über. Anders werden die Menthone von der Oximidogruppe beeinflusst. Linksmenthonoxim dreht links, Rechtsmenthonoxim schwach links. Mit den Säurechloriden der Benzoë- und der Essigsäure vereinigt sich das Pulegonoxim zu den entsprechenden Estern :

In allen diesen Derivaten, desgleichen auch in dem durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure erhaltenen Pulegonamin und den hiervon abgeleiteten Verbindungen hält das Pulegonoxim das bei der Anlagerung der Oximidogruppe aufgenommene Wasser fest. Zwar verläuft die Reaction des Hydroxylamins wahrscheinlich stets in der Weise, dass sich zunächst dasselbe an das Aldehyd- oder Ketonsauerstoffatom ohne Wasseraustritt anlagert :

Gewöhnlich aber erfolgt die secundäre Wasserabspaltung

ohne Weiteres. Die Festigkeit, mit welcher das fragliche Wasser im Pulegonoxim festgehalten wird, läßt eher vermuthen, daß dasselbe in anderer Weise gebunden ist, zumal da das Pulegon eine Doppelbindung aufweist und Halogenwasserstoff anlagert.

Aus dem Oxim kann Pulegon zurückgewonnen werden durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und darauf folgendes Destilliren mit wässerigem Kali. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff wird unter Entziehung eines Atoms Sauerstoff Pulegonamin — $C_{10}H_{18}ONH$ — gebildet, dasselbe ist dem Menthonoxim isomer. Seine Zusammensetzung wurde aus der krystallinischen Benzoylverbindung — $C_{10}H_{18}ONCOC_6H_5$ — abgeleitet. Daß Kalilauge aus Pulegonamin Ammoniak unter Zurückbildung des Pulegons abspaltet, macht eine directe Bindung des Stickstoffs an einen Kohlenwasserstoffrest nicht wahrscheinlich. Vielleicht darf man an eine nebenbei verlaufende Umlagerung durch Säurewirkung auf das Oxim denken. Das Pulegonamin giebt kein Platinsalz im Gegensatz zu dem durch Methylierung daraus entstandenen Product. Pulegonamin reagirt mit Phenylsenföl, es konnte ein Pulegonaminphenylthioharnstoff — $C_{10}H_{18}ONH.CSNC_6H_5$ — festgestellt werden. Dagegen trat die Isonitrilreaction nicht ein.

Das Pulegon lagert mit Leichtigkeit Bromwasserstoff an — $C_{10}H_{16}OHBr$. Aus der schön krystallisirenden Verbindung ist das Brom schwer vollkommen wieder abzuspalten. Mit Hydroxylamin tritt sie in Reaction und liefert ein bromhaltiges Oxim, welches leicht Bromwasserstoff abgiebt, und dabei, die Gegenwart von Wasser vorausgesetzt, das gewöhnliche Pulegonoxim bildet. Es scheint daher naheliegend, anzunehmen, daß in diesem die Bestandtheile des Wassers an Stelle des Bromwasserstoffs getreten sind.

Bei Behandlung des Bromwasserstoffpulegons mit Silber- oder Bleihydroxyd wird Pulegon zurückgebildet. Ersatz des

Broms durch Wasserstoff, welcher durch Zinkstaub und Alkohol erfolgt, führt zu einem Oel, welches die Zusammensetzung und fast alle Eigenschaften des Menthons besitzt. Der einzige sichere Unterschied von dem Linksmenthon, welches E. Beckmann beschreibt, besteht in einem höheren Schmelzpunkt des Oxims.

Durch Reduction mit metallischem Natrium geht das aus Pulegon gewonnene Menthon, gleich dem aus Menthol dargestellten in ein Gemenge isomerer Menthole über. In sehr reichlicher Menge läßt sich daraus die Benzoylverbindung des natürlichen Linksmenthols darstellen, wenn man mit Benzoösäureanhydrid behandelt. Die beobachteten Unterschiede der Oxime des Polei-Menthons und des Pfefferminzmenthons in den Schmelzpunkten dürften auf zarteren jetzt nicht weiter zu verfolgenden Isomerieen beruhen *). Da Pulegonoxim und Menthonoxim sich gut trennen lassen, ist eine Beimischung des ersteren nicht anzunehmen.

Erwägungen über die Constitution des Pulegons müssen von der Zusammensetzung des Menthols ausgehen. Im Menthol **) nimmt man nach der herrschenden Anschauung einen hydrirten Benzolring mit einer Carbinolgruppe an; zu dieser befindet sich in Orthostellung eine Methyl- und in Metastellung eine Propylgruppe, so daß der Methyl- und Propylrest sich gegenseitig in Parastellung befinden. Statt der Carbinolgruppe ist eine Carbonylgruppe, außerdem eine doppelte Bindung im Pulegon anzunehmen. Die erstere Annahme wird gerechtfertigt durch die Existenz des Pulegonoxims, die zweite durch das Bromwasserstoffpulegon. Mit Berücksichtigung dieser Atomgruppierungen deutet auch die Atomrefraction auf eine doppelte Bindung im Pulegon hin. Es ergeben sich hiernach für das Pulegon folgende Formeln :

*) Vergl. auch Wallach, Ann. Chem. **246**, 221.

) Ann. Chem. **250, 360.

Alle drei Formeln tragen der optischen Activität des Pulegons Rechnung, sie enthalten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, das mit dem $\ast$ ausgezeichnete. Eine Entscheidung über die drei Formeln bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten. Das Vorhandensein einer Doppelbindung kann die gröfsere Zersetzlichkeit des Pulegons im Vergleich mit Campher und Menthon rechtfertigen.

Die dargelegten nahen Beziehungen zwischen Campher, Pulegon und Menthon dürften für den Einblick in die Isomerieverhältnisse der Campherreihe noch weiteren Werth und Einfluß gewinnen. Erst durch fortzusetzende Untersuchungen wird es möglich sein, allen hier geschilderten Vorgängen in Formeln einen erschöpfenden Ausdruck zu geben.

Vom practischen Standpunkte sind das Bromwasserstoffpulegon und das Pulegonoxim für die Charakterisirung von Poleiöl werthvoll.

Mit Hülfe dieser beiden krystallinischen Verbindungen, welche durch Einleiten von Bromwasserstoff bezw. durch Behandeln mit Hydroxylamin entstehen, kann man reine spanische Handelswaare (aus *Mentha Pulegium*) von minderwerthigen Producten unterscheiden. Algerische und amerikanische Oele haben die genannten Körper nicht krystallinisch geliefert. Ob dies darauf beruht, dafs andere Minzen destillirt wurden oder ganz fremdartiges Material beigemischt war, mag einstweilen dahingestellt bleiben.

Für die Praxis erscheint es auch von nicht geringem Interesse, dafs aus Poleiöl, welches selbst weder Menthol noch Menthon enthält, künstlich Menthol dargestellt werden kann.