

I. Trinitro- und Tetranitro-Phenoxazin enthalten je zwei Nitro-Gruppen in den Stellen 1 und 3, da sie aus dem 1.3-Dinitro-Derivat durch Nitriren entstehen.

II. Das mit dem bisher allein bekannten 1.3-Dinitrophenoxazin isomere neue Dinitro-Derivat muss jedenfalls eine Nitro-Gruppe in 1 oder in 3 enthalten, da es durch Weiter-Nitriren dieselben Nitrokörper liefert wie sein Isomeres. Für die Stellung beider Nitro-Gruppen in 3 und 6 spricht die Thatsache, dass der durch Reduction und Oxydation daraus erhaltene Oxazin-Farbstoff stark fluorescirt und auch im Uebrigen die größte Aehnlichkeit mit dem Lauth'schen Violet zeigt. In Uebereinstimmung damit entsteht durch Diazotiren und Verkothen der schwach sauren Lösung des Farbstoffes eine Substanz in allerdings mangelhafter Ausbeute, welche die Reactionen des Resorufamins zeigt.

III. Setzen wir für den neuen Dinitrokörper die Stellung 3.6 als bewiesen voraus, so folgt für den Trinitrokörper eindeutig die Constitution 1.3.6, da er einerseits aus dem Dinitrokörper-1.3, andererseits aus dem neuen Isomeren-3.6 durch weiteres Nitriren entsteht.

IV. Für den Tetranitrokörper sind hierdurch ebenfalls die Stellen 1.3.6 festgelegt. Für die Stellung der vierten Nitro-Gruppe in 8 spricht bisher nur die Wahrscheinlichkeit symmetrischer Substitution, der directe Beweis bleibt noch zu liefern.

V. Aus der Constitution der Nitrokörper ergibt sich ohne Weiteres diejenige der zugehörigen Farbstoffe.

Es wird beabsichtigt, die Arbeit fortzusetzen und den Versuch zu machen, den dem Aposafrafin entsprechenden Oxazin-Farbstoff in grösseren, zur Untersuchung ausreichenden Mengen darzustellen.

Genf, April 1902. Universitätslaboratorium.

93. F. Mahla: Ueber das aus Citronellaldoxim entstehende Umlagerungsproduct und seine Verwandlungen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts Laboratorium.]

(Eingegangen am 29. Januar 1903.)

Vor längerer Zeit veröffentlichten Tiemann und Krüger in diesen Berichten¹⁾ eine Notiz über die Bildung zweier sauerstoffhaltiger Basen, welche sie aus Citronellaldoxim durch Behandeln mit Schwefelsäure erhalten hatten. Sie bezeichneten dieselben mit den Namen Amino-4-menthon und Amino-4-menthol, fügten aber zugleich bei, dass die von ihnen angeführten Formeln und deshalb auch die Namen der

¹⁾ Diese Berichte 29, 926 [1896].

beiden Verbindungen einer weiteren Begründung bedürften und daher auch mit allem Vorbehalt gegeben seien.

Wenn man Citronellaldoxim mit seinem 4-fachen Gewicht 49-procentiger Schwefelsäure unter guter Abkühlung mischt, so bildet sich eine klare Flüssigkeit, welche sich aber nach mehrstündigem Stehen, ohne dass sich die Temperatur des Gemisches erhöht, zu trüben beginnt. Der mit Wasser verdünnten Lösung können durch Aether beigemengte Nebenproducte entzogen werden. Aus der klaren, sauren Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von Alkali die Base ab. Sie wird mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Entfernung des Aethers lässt sich die Base im luftverdünnten Raum destilliren. Sie siedet unter 14 mm Druck bei 122—123°

Die Analyse führt zur Formel $C_{10}H_{19}NO$.

0.2830 g Subst.: 0.4889 g CO_2 , 0.1894 g H_2O .

$C_{10}H_{19}NO$. Ber. C 71.01, H 11.27.

Gef. » 71.12, » 11.22.

Ein Platinsalz der Base hinterliess nach vorsichtigem Einäschern 25.81 pCt. Platin; für $PtCl_4(C_{10}H_{19}NO.HCl)_2$ berechnen sich 26.04 pCt. Platin. Die physikalischen Constanten der Base sind die folgenden:

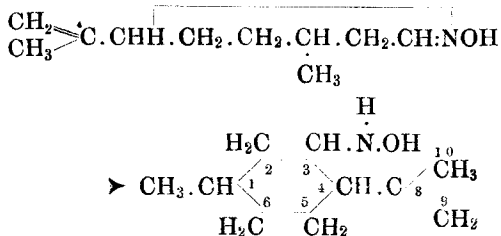
Spec. Gewicht = 0.9736, Refraction 40° 30'; Brechungsindex 1.47877; Molekular-Refraction gefunden; 49.20, berechnet: 49.45 (unter Annahme einer Doppelbindung).

Optische Drehung bei 25° 4' = - 3° im 10 cm-Rohr.

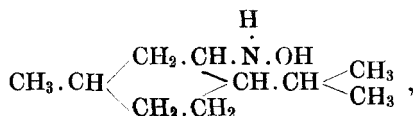
Eine Lösung von Permanganat wird durch die Base augenblicklich entfärbt. Gelbes Quecksilberoxyd, zu der in Wasser vertheilten Base hinzugefügt, wird unter starker Erwärmung reducirt. Mit einer ammoniakalischen Silberlösung erwärmt, scheidet die Base metallisches Silber ab. Die auffallendste Erscheinung ist aber, dass auch Fehling'sche Lösung beim gelinden Erwärmen mit der Base rasch reducirt wird.

Diese Eigenschaften liessen vermuthen, dass die aus Citronellaldoxim erhaltene Base kein Amin, sondern ein Oxamin sei.

Bei Zugrundelegung dieser Annahme erklärt sich auch die Bildung der Base auf ungezwungene Weise. Aus dem Oxim entsteht durch Ringschluss und Verschiebung eines Wasserstoff-Atomes eine Hydroxylamin-Verbindung, die mit grosser Wahrscheinlichkeit als ein $\Delta^8(9)$ -Oxamino-(3)-Menthen betrachtet werden kann:



Die Zusammensetzung der von Tiemann und Krüger erhaltenen zweiten Base, welche zwei Wasserstoffatome mehr enthält und durch Reduction erhalten wurde, lässt sich alsdann durch die Formel:



erklären, nach welcher diese Verbindung als Oxamino-(3)-Hexahydro-*p*-cymol erscheint. Der Einfachheit halber könnte sie auch Menthylhydroxylamin genannt werden.

Das

*Δ*⁸⁽⁹⁾-Oxamino-(3)-Menthen

bildet, wie schon früher durch die obengenannten Forscher¹⁾ hervor-
gehoben wurde, mit zweibasischen Säuren leicht lösliche, aber gut
krystallisirende Salze. Das Oxalat wird erhalten durch Vermischen
einer noch lauwarman concentrirten Auflösung von 1 Mol.-Gew. Oxal-
säure mit 2 Mol.-Gew. des Oxaminomenthens, das man, mit etwas
Wasser gemischt, zwischen Eisstücken gut abgekühlt hatte. Das Salz
scheidet sich alsbald in fester Form aus. Aus Essigester umkrystal-
lisirt, schmilzt es bei 136°. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol,
Methylalkohol und wird auch vom Benzol in geringem Maasse auf-
genommen.

0.1353 g Sbst.: 0.3046 g CO₂, 0.1167 g H₂O. — 0.1499 g Sbst.: 9.4 cem
N (23°, 760.5 mm).

(C₁₀H₂₀NO)₂C₂O₄. Ber. C 61.68, H 9.35, N 6.55.

Gef. » 61.39, » 9.58, » 7.10.

Benzoyl-Oxamino-Menthen.

3.4 g Oxamino-Menthen wurden mit 3 g Pyridin gemischt und
dazu 2.8 g Benzoylchlorid in kleinen Portionen unter Abkühlung ge-
geben. Nach 24-stündigem Stehen wurde das fest gewordene Product
mit Wasser mehrmals gewaschen und aus verdünntem Alkohol (2 : 1)
umkrystallisirt. Es schmilzt bei 63°.

0.1408 g Sbst.: 0.3843 g CO₂, 0.1060 g H₂O. — 0.1939 g Sbst.: 9.2 cem
N (17°, 769 mm).

C₁₇H₂₃NO₂. Ber. C 74.72, H 8.42, N 5.12.

Gef. » 74.43, » 8.36, » 5.57.

Nitroso-Oxamino-Menthen.

Wird eine wässrige, concentrirte Lösung des oxalsäuren Oxamino-
Menthens mit einer gesättigten Auflösung von Natriumnitrit versetzt.
so trübt sich die Mischung fast augenblicklich unter Abscheidung von

¹⁾ loc. cit.

Natriumoxalat und Bildung eines dicklichen, öligen Körpers. Aether nimmt den Letzteren auf unter starker Gelbfärbung.

Die durch Magnesiumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterlässt nach dem Absieden des Aethers ein Oel, welches nach kurzer Zeit zu einer harten Krystallmasse erstarrt, die leicht auf einer Thonplatte getrocknet werden kann. Der so erhaltene Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich aber in Alkohol, Methylalkohol, Aether, Essigester, Benzol und auch in geringem Maasse in Petroläther. Aus der heissen Petroläther-Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, welche bei 52° schmelzen. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde anfangs das krystallisirte oxalsäure Oxaminomenthen verwendet. Es genügt indessen, Base sowie Säure und Natriumnitrit in molekularen Portionen, also 2 Mol. Base auf 1 Mol. Oxalsäure und 2 Mol. Natriumnitrit, in Wechselwirkung zu bringen. Die Ausbeute ist quantitativ; sie betrug z. B. bei Anwendung von 67.6 g Base 72 g Rohproduct.

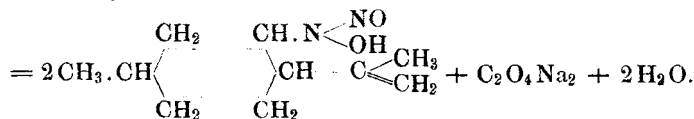
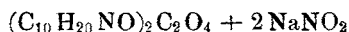
Nitroso-Oxamino-Menthen ist eine ziemlich stabile Verbindung. Man kann es bis zu seinem Schmelzpunkt erhitzen, ohne dass Zersetzung Platz greift. Wird die Temperatur über seinen Schmelzpunkt erhöht, so explodirt es mit grosser Heftigkeit. Dennoch kann man es zum Zweck der Analyse verbrennen, wenn es in einem etwas grösseren Kupferschiffchen auf Kupferoxyd ausgebreitet und mit Kupferoxyd bedeckt wird. Zur Analyse wurde es aus seiner Aetherlösung durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels hergestellt.

0.1449 g Sbst.: 0.3239 g CO_2 , 0.1207 g H_2O . — 0.1386 g Sbst.: 18.9 ccm N (14° , 770 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 60.60, H 9.09, N 14.14.

Gef. » 60.96, » 9.25, » 13.36.

Die Bildung des Nitroso-Oxamino-(3)- $\delta^8(9)$ -Menthens vollzieht sich, wie aus beigefügtem Schema ersichtlich ist, unter Abspaltung von je 1 Mol. Wasser auf je 1 Basenmolekül:



Dem Einfluss von Wärme und verdünnten Säuren ausgesetzt, zersetzt sich diese Verbindung leicht unter Entbindung eines Gases, welches anfänglich für Stickstoff gehalten wurde, das jedoch wasserlöslich ist und die Verbrennung lebhaft unterhält. Ein glühender Spahn, in das Gas eingeführt, entzündet sich fast ganz so lebhaft wie in reinem Sauerstoff. Es hatte sich daher Stickoxydul unter der Einwirkung

von Säuren und Wärme gebildet, wobei es bemerkenswerth ist, dass sich diese Zersetzung sogar durch Kohlensäure vollzieht. Wird Kohlensäure über festes trocknes Nitroso-Oxamino-Menthen geleitet, so ist keine Veränderung bemerkbar. Giebt man aber etwas Wasser hinzu und erwärmt über dem Wasserbade bis zum Schmelzen der Verbindung, so beginnt die Entwicklung von N_2O .

Auf Grund dieser Beobachtungen wurde der Versuch gemacht, den Stickstoff der Verbindung aus dem Volumen des bei der Zersetzung entstehenden Gases zu bestimmen.

In ein Erlenmeyer-Kölbchen, in welchem sich eine abgewogene Menge der Substanz befand, wurde Kohlensäure eingeleitet, bis alle Luft verdrängt war. Ein mit dem Kölbchen verbundenes und mit Kalilauge gefülltes Nitrometer ermöglichte es, diesen Zeitpunkt zu constatiren. Durch einen in dem Gummipfropfen des Kölbchens angebrachten Scheidetrichter wurde nun etwas ausgekochtes Wasser hinzugegeben und das Ganze über dem Wasserbade erwärmt. Als bald vergrößerten sich die Gasblasen und wurden nicht mehr vollkommen absorbirt. Da aber die Zersetzung des Nitrosokörpers unter diesen Umständen nur sehr langsam vor sich ging, so wurde durch den Scheidetrichter noch eine kleine Menge verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt, worauf sich die Entbindung des Stickoxyduls rascher vollzog. Dennoch waren etwa 2 Stunden zur vollkommenen Zersetzung erforderlich.

0.4048 g Subst.: 78.25 ccm N (18.5°, 772 mm).

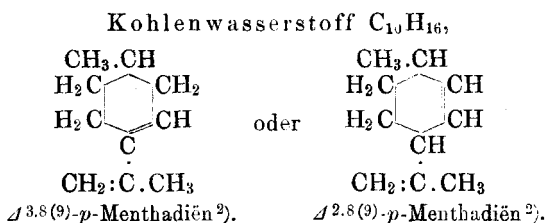
Dies entspricht 13.66 pCt. Stickstoff, während die Zusammensetzung des Körpers 14.14 pCt. verlangt.

Es ergibt sich aus diesem Versuche zugleich die Thatsache, dass das Stickoxydulgas so gut wie unlöslich in Kalilauge ist.

Um die Natur des öligen Körpers zu ermitteln, welcher sich auf die oben beschriebene Weise bildete, habe ich eine grössere Menge des Nitroso-Oxamino-Menthens mit stark verdünnter Schwefelsäure in der Wärme zersetzt.

78 g dieser Substanz, mit 200 ccm Wasser und 25 ccm verdünnter Schwefelsäure während 6 Stunden im Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade versetzt, lieferten 55 g Rohöl, das mit Wasserdampf der Destillation unterworfen wurde. Das hierdurch erhaltene, leicht bewegliche Oel erwies sich jedoch als kein einheitlicher Körper. Im luftverdünnten Raume unter 9 mm Druck begann es bei 74° zu siedeln. Seine Siedetemperatur stieg aber fortwährend, bis die letzten Antheile zwischen 102—110° überdestillirt waren. Auch die optischen Eigenschaften der einzelnen Fractionsantheile zeigten bemerkenswerthe Unterschiede. Fraction I lenkte die Ebene des polarisirten Lichtes im 10 cm-Rohr 8° nach rechts ab; die darauf folgenden Fractionen zeigten nach einander 7° und 4°, während die Ablenkung des letzten Destillates fast Null war.

Da auch die Analyse auf einen Sauerstoffgehalt des Oeles hinwies, der in den ersten Destillations-Antheilen ganz gering war, aber in den höher siedenden Fractionen stieg, so konnte angenommen werden, dass das fragliche Oel ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffes mit einem Alkohol sei. Zu ihrer Trennung wurde das von Tiemann und Krüger vorgeschlagene Verfahren¹⁾ in Anwendung gebracht, wodurch der Alkohol als phtalestersaures Natrium, zum grössten Theil wenigstens, von dem ihm beigemischten Kohlenwasserstoff getrennt wird. Der Letztere enthielt dann allerdings noch etwas Alkohol, welcher der Verwandlung in das phtalestersaure Natrium entging. Zu seiner Reinigung ist es geboten, ihn längere Zeit mit metallischem Natrium zu digeriren. Die lebhaft entwickelte Wasserstoffentwicklung, welche anfangs dabei einsetzt, wird bald geringer und hört endlich ganz auf. Eine darauf folgende Destillation über metallisches Natrium, welche nöthigenfalls wiederholt werden kann, liefert den Kohlenwasserstoff in reiner Form.



Wenn aus dem Nitroso-Oxamino-Menthen durch die Behandlung mit ganz verdünnter Säure 1 Mol. N_2O und 1 Mol. Wasser abgespalten werden, so muss ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ resultiren.

Die Analyse bestätigte in der That diese Vermuthung:

0.1590 g Subst.: 0.5106 g CO_2 , 0.1674 g H_2O .

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.23, H 11.76.

Gef. » 87.58, » 11.70.

Dieser Kohlenwasserstoff, welcher auf Grund seiner Bildung als $\Delta^{2.8(9)}$ - oder wahrscheinlicher $\Delta^{3.8(9)}\text{-}p\text{-Menthadien}$ angesehen werden darf, lenkt die Polarisations-Ebene im 10 cm-Rohr bei 20° um 8.40° nach rechts ab. Seine Refraction ist 38.10° , sein Brechungsindex 1.49824, sein spec. Gew. = 0.8491. Er destillirt unter 9 mm Druck zwischen 75° und 80° . Er zeigt einen kräftigen Geruch nach Anis oder Sternanis, dem vielleicht etwas Fenchelgeruch anhaftet. Er entfärbt Permanganat und absorbirt Brom mit grosser Heftigkeit. Me-

¹⁾ Diese Berichte 29, 902 [1896].

²⁾ Vergl. Harries im Lehrbuch der organischen Chemie von Victor Meyer und P. Jacobson, Bd. II, Th. I, S. 947 (Leipzig 1902).

tallisches Natrium löst sich in ihm auf, ohne Gasentwicklung zu verursachen, wobei sich aber der Kohlenwasserstoff braun färbt. Es entwickelt sich auch kein Gas, wenn die Behandlung mit Natrium bei einer Temperatur von 50–60° vorgenommen wird. Eine Gasentwicklung findet nur dann statt, wenn das Präparat noch Antheile von dem zugleich mit dem Kohlenwasserstoff sich bildenden Alkohol enthält.

Wenn man nun versucht, den braun gewordenen Kohlenwasserstoff unter vermindertem Luftdruck über metallisches Natrium zu destilliren, so geht nur ein Theil des angewendeten Materials über. Die in dem Destillationsgefäß zurückbleibende Masse ist schmierig und braun gefärbt. Wird nun durch Alkohol das noch vorhandene Natrium zerstört und zu der resultirenden alkoholischen Lösung Wasser hinzugefügt, so scheidet sich ein Oel ab, das sich mit Wasserdampf überdestilliren lässt. Im luftverdünnten Raum destillirt, zeigte es keinen sehr constanten Siedepunkt.

Zugleich mit dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ entsteht durch die Zersetzung des Nitroso-Oxamino-Mentheus ein Alkohol, der vermittle der Tiemann-Krüger'schen Methode als phtalestersaures Natrium von dem Kohlenwasserstoff getrennt wurde. Er ist ein öliges Körper, der unter 19 mm Druck bei 114–119° zu sieden beginnt. Die bei weitem grösste Fraction II destillirt zwischen 119–125° und die III. Fraction bei 128–140° (stets unter demselben Druck) über.

Ein Theil der Fraction II, der Analyse unterworfen, ergab folgende Resultate:

0.1680 g Subst.: 0.47114 g CO_2 , 0.1831 g H_2O .

$C_{10}H_{20}O$. Ber. C 76.92, H 12.82.

Gef. » 76.52, » 12.11.

Die physikalischen Constanten sind:

Spec. Gew. 0.910402 bei 20°, Refraction $42^{\circ} 30'$, $n_D = 1.46702$. Hiernach:

Ber. Mol.-Refr. 47.55. Gef. Mol.-Refr. 48.04.

Der Alkohol ist optisch inactiv; sein Geruch ist terpineolartig. Mit der Fortsetzung der Untersuchung bin ich beschäftigt.

Berlin, im Januar 1903.