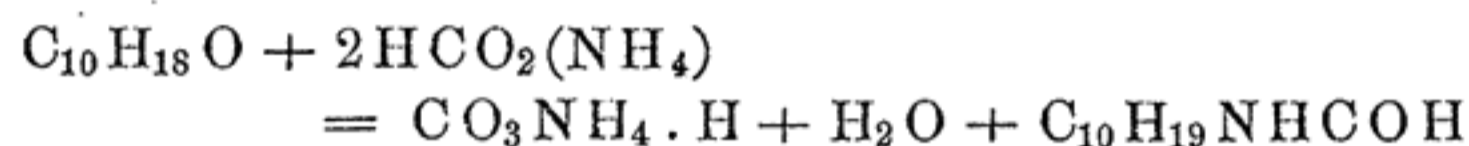


637. O. Wallach: Ueber Menthylamin.

Chem. Ber. 24 3992-3993 (1891)

Die Leichtigkeit, mit der sich unter geeigneten Bedingungen Ketone mit Hülfe von Ammoniumformiat in Amine überführen lassen, legte den Gedanken nahe, auf diesem Wege auch die Gewinnung des Menthylamins, $C_{10}H_{19}NH_2$, zu versuchen. Diese Substanz darf als Repräsentant einer völlig hydrierten Base der Benzolreihe angesprochen werden. Ein Gelingen des Versuches zu ihrer Darstellung war insofern von Wichtigkeit, als man noch kein völlig hydriertes aromatisches Amin kennt, während analoge Verbindungen der Naphthalinreihe durch die schönen Versuche von Bamberger zugänglich geworden sind.

Je 5 g Menthon wurden mit 6 g Ammoniumformiat einige Stunden auf $190-200^{\circ}$ erhitzt. Es bildet sich dabei glatt nach der Gleichung:



die Formylverbindung der gesuchten Base. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird das Amid leicht zerlegt, die Base kann dann mit Wasserdämpfen übergetrieben werden. Trocknen mit Kali und einmalige Destillation im luftverdünnten Raum in einem Wasserstoffstrom genügt, um die Verbindung chemisch rein herzustellen.

Das Menthylamin ist eine wasserhelle, dem Hydrocarvylamin und Fenchylamin ungemein ähnlich riechende Flüssigkeit von so stark basischer Natur, dass ein Tropfen, in ein offenes Gefäss gebracht, in Folge von Kohlensäure-Anziehung fast momentan erstarrt. Die Base siedet ohne jede Zersetzung constant zwischen $208-209^{\circ}$, das specifische Gewicht wurde bei 20° zu 0.862 ermittelt, der Brechungsexponent $n_D = 1.46058$. Auf sehr grosse Genauigkeit können diese letzteren Zahlen bei der angegebenen Neigung der Base, Kohlensäure aufzunehmen, natürlich keinen Anspruch machen.

Das Nitrat und das Sulfat der Base sind sehr löslich, das Chlorhydrat ist luftbeständig und gut krystallisirt, das Oxalat ist schwer löslich in Wasser. Das Platinsalz löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser. Mit Schwefelkohlenstoff gemischt, erwärmt sich die Base sehr stark, unter Bildung eines in Wasser sehr schwer löslichen, krystallinischen Products. Mit Aldehyden condensirt sie sich sofort unter Wasseraustritt.

Um die schön krystallisirende, bei $160-161^{\circ}$ schmelzende Acetylverbindung herzustellen, genügt es, Menthylamin wenige Minuten mit Essigsäure-Anhydrid zu kochen. Giesst man das Product dann

in kaltes Wasser, so fällt die Verbindung $C_{10}H_{19}NHCOCH_3$ sofort krystallinisch aus. In Alkohol und Aether ist sie ungemein löslich. Zur Reinigung krystallisirt man sie am besten erst aus verdünntem Alkohol, dann aus Essigäther um.

Besonders verdient das Verhalten des Menthylaminchlorhydrats, $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HCl$, im Vergleich zu dem der entsprechenden Salze anderer Basen der Terpenreihe hervorgehoben zu werden. Beim trockenen Erhitzen sublimirt das Salz, nachdem es bei sehr hoher Temperatur erst geschmolzen ist, ohne eine mehr als spurenweise Zersetzung zu zeigen. Dieselbe Beständigkeit ist den trockenen Chlorhydraten des Bornylamins¹⁾ und Fenchylamins, $C_{10}H_{17}NH_2 \cdot HCl$, bei hoher Temperatur eigen. Dagegen zerlegen sich die trockenen Chlorhydrate von Bihydrocarvylamin, $C_{10}H_{17}NH_2 \cdot HCl$ und von Pinyllamin, $C_{10}H_{15}NH_2 \cdot HCl$, beim Schmelzen sehr leicht unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung von Kohlenwasserstoffen. Nun sind Menthylamin, Bornylamin, Fenchylamin gesättigte Basen, Hydrocarvylamin und Pinyllamin sind ungesättigt. Es scheint also hier eine leicht durchsichtige Gesetzmässigkeit zu walten: nur die partiell hydrierten Basen mit ringförmiger Bindung neigen zur intramolekularen Ammoniakabspaltung, die Verbindungen werden aber beständig, sobald keine Aethylenbindung mehr innerhalb der ringförmig verknüpften Kohlenstoffatome sich vorfindet.

Man könnte erwarten, dass sich Bihydrocarvylamin leicht höher hydriren und vielleicht in Menthylamin würde überführen lassen. Dahin zielende Versuche haben ergeben, dass eine Hydrierung der ungesättigten Base keinesfalls leicht erfolgt; ob sie überhaupt möglich ist, bleibt festzustellen.

Wie Hr. Prof. Marmé die Güte hatte zu ermitteln, kommt dem Menthylamin die Eigenschaft, Mydriasis hervorzurufen, nicht zu.

Ausführlichere Mittheilungen über Menthylamin und andere Basen der Terpenreihe werden demnächst anderen Orts gemacht werden.

¹⁾ Lösungen der Salze verhalten sich anders. Vergl. diese Berichte XX, 104.