Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele;
von O. Wallach.

[Vierundneunzigste Abhandlung.]

(Eingelaufen am 30. Mai 1908.)

Untersuchungen in der Fenchon-Reihe¹⁾.

(Mitbearbeitet von Paul Fick.)

Bereits 1898 habe ich nachgewiesen²⁾, dass, wenn man *Fenchylalkohol*, $C_{10}H_{17}OH$, durch das *Fenchylchlorid* hindurch in *Fenchon*, $C_{10}H_{16}$, verwandelt, zwei verschiedene, damals schon genau characterisirte Kohlenwasserstoffe entstehen, die als *D-l-Fenchon* und *D-d-Fenchon* unterschieden wurden. Das *D-l-Fenchon* erkennt man daran, dass es bei der Oxydation mit Permanganat eine bei 153° schmelzende α -Oxysäure, $C_{10}H_{16}O_3$, liefert, die sich weiter zu einem bei $109-110^{\circ}$ schmelzenden *Fenchocamphoron* $C_9H_{16}O$ abbauen lässt. Das *D-d-Fenchon* giebt bei der entsprechenden Behandlung eine bei 138° schmelzende α -Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$ und ein niedriger schmelzendes ($62-63^{\circ}$) *Fenchocamphoron*³⁾.

Diese beiden Kohlenwasserstoffe treten bei der Salzsäureabspaltung aus *Fenchylchlorid* immer gleich-

¹⁾ Frühere Mittheilungen: Diese Annal. **259**, 324; **263**, 129; **269**, 326, 358, 369; **272**, 102; **275**, 157; **284**, 324; **300**, 294; **302**, 371; **315**, 273; **353**, 209.

²⁾ Diese Annal. **302**, 371.

³⁾ Ebend. **302**, 385.

zeitig, aber in sehr wechselndem Mengenverhältniss auf das von den Versuchsbedingungen abhängt, unter denen man das Fenchylchlorid darstellt und verarbeitet⁴⁾. Ferner wurde gefunden⁵⁾, dass aus dem Fenchylchlorid neben den beiden erwähnten sich auch noch ein anderer Kohlenwasserstoff bildet, *der sich bei der Oxydation ganz anders verhält*, für den eine genauere Charakteristik aber sonst noch nicht gegeben werden konnte. Ob man es in diesem dritten Kohlenwasserstoff überhaupt noch mit einem Fenchon zu thun hat, wie s. Z. angenommen wurde, ist mir auf Grund der neu beobachteten und nachher zu besprechenden leichten Isomerisirbarkeit mancher Fenchon-Derivate zu Verbindungen mit ganz anderer Kohlenstoff-Gruppierung sehr zweifelhaft geworden.

Das vom D-l-Fenchon abgeleitete Fenchocamphoron hatte sich durch Oxydation mit Salpetersäure in *Apo-campfersäure* (Camphopyrsäure) überführen lassen⁶⁾. Damit war die Formel dieses Ketons als

festgelegt, und für die bei 153° schmelzende Oxysäure und das D-l-Fenchon ergaben sich die Formeln:⁷⁾

⁴⁾ Ebend. **315**, 281.

⁵⁾ Ebend. **315**, 280, 284.

⁶⁾ Diese Annal. **315**, 291.

⁷⁾ Ebend. **315**, 299. Der Vollständigkeit wegen sei hier auf eine der Prioritätsreclamationen Kondakow's und meine Beantwortung derselben hingewiesen: Journ. f. pr. Ch. **65** (1902) 212 und 586.

Nur die Widerstandsfähigkeit gegen Permanganat fand in dieser Fenchonformel keine Erklärung. Darauf wird nachher zurückzukommen sein. An dieser Stelle möchte ich aber gleich Folgendes einschalten.

Der bestimmte Nachweis dafür, dass in einfachen Abwandlungsproducten des Fenchons eine Anordnung der Kohlenstoffatome vorhanden ist, welcher das Schema

zu Grunde liegt, scheint sehr zu Gunsten der von mir 1898 aufgestellten⁸⁾ Fenchonformel

zu sprechen. Es ist aber natürlich nicht ausgeschlossen, dass sich beim Uebergang von Fenchon in Fenchon, sowohl auf dem bis dahin eingeschlagenen Weg, welcher über den Fenchylalkohol und Fenchylchlorid führt, als auch auf dem neuen, gleich zu besprechenden, Configurationsänderungen des Kohlenstoffskeletts vollziehen. Ich halte jene Fenchonformel daher keineswegs für sicher gestellt. Ebensovienig allerdings die neuerdings von Semmler aufgestellte:

⁸⁾ Diese Annal. **300**, 319.

denn, dass bei den Umformungen, durch welche *diese* Formel gestützt erscheint⁹⁾, Umlagerungen ganz ausgeschlossen sein sollen, ist eine vorläufig unbewiesene Annahme. Man wird eben vor einer definitiven Entscheidung die Resultate der weiteren Untersuchung über das Verhalten der Verbindungen der Fenchon-Reihe abzuwarten haben, bezüglich dessen, wie aus dem folgenden hervorgehen wird, noch vieles für Beurtheilung der Constitutionsfrage Wichtiges zu ermitteln bleibt.

I. Umsetzung von Fenchylamin mit salpetriger Säure.

Wie soeben in die Erinnerung gerufen wurde, entsteht nach dem bisher gebräuchlichen Verfahren zur Herstellung von Fenchon ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, in dem, je nach dem, D-l- oder D-d-Fenchon überwiegt. Diese Kohlenwasserstoffe haben aber denselben Siedepunkt und sind als solche nicht zu trennen. Das hat bisher die Untersuchung sehr erschwert. Ich habe daher nach einem anderen Weg gesucht, um zu einem möglichst einheitlichen Fenchon zu gelangen und das ist bis zu gewissem Grade auch erreicht worden. Wenn man nämlich *Fenchylamin* mit salpetriger Säure umsetzt, entsteht eine reichliche Menge Kohlenwasserstoff. Dies Product ist zwar auch ein Gemisch, aber ein Gemisch von anderer Zusammen-

⁹⁾ Semmler, Ber. **39**, 2577, 3960. Bouveault und Levallois, Chem. Centralbl. **08**, I. 1181.

setzung als das aus Fenchylchlorid erhaltliche und die vorhandenen Bestandtheile sind leichter zu trennen. Vor allen Dingen enthält es, soweit die bisherigen Ermittlungen reichen, nur *eine* Modification des Fenchens und zwar (wenn man von d-Fenchon ausgeht) *nur D-l-Fenchon*, während D-d-Fenchon bisher nicht aufgefunden werden konnte. Das Weitere wird aus dem Folgenden ersichtlich werden.

Als Ausgangsmaterial für alle zunächst zu beschreibenden Versuche diente gut krystallisirtes, aus d-Fenchon nach dem Annal. **263**, 136 beschriebenen Verfahren dargestelltes *Fenchonoxim*, also ein Product, das als ganz einheitlich angesehen werden darf. Das Oxim wurde dann nach bekannter Methode¹⁰⁾ reducirt und die Base durch das Chlorhydrat hindurch von beigemengtem Oxim befreit. Das auf diese Weise ganz rein gewonnene constant siedende Fenchylamin wurde dann zur Umsetzung benutzt.

Wie in anderen Fällen¹¹⁾ verläuft die Umsetzung der Base mit salpetriger Säure in verschiedenen Richtungen. Es entstehen neben Kohlenwasserstoff Sauerstoffhaltige Verbindungen. Welches Gleichgewicht sich zwischen den Mengen der einzelnen Reactionsproducte einstellt, hat sich als sehr abhängig von den Versuchsbedingungen¹²⁾ erwiesen. Beispielsweise wurde folgendermassen verfahren:

1. 25 g Fenchylaminchlorhydrat wurden in 60 ccm Wasser gelöst, dazu eine concentrirte wässrige Auflösung von 9,12 g (1 Mol.) Natriumnitrit und 8 ccm Eisessig gesetzt, sodann mit Wasserdampf destillirt.

2. 20,23 g *freies* Fenchylamin (entsprechend 25 g Chlorhydrat in Versuch 1) wurden mit 60 ccm Wasser

¹⁰⁾ Diese Annal. **272**, 105.

¹¹⁾ Diese Annal. **353**, 323.

¹²⁾ Bei der Ermittlung dieser Bedingungen hat sich Herr Dr. M. Herder betheiligt.

und 16 g (etwas mehr als 2 Mol.) Eisessig und 9,12 g Natriumnitrit in wässriger Lösung versetzt und nun mit Wasserdampf destillirt.

Es zeigte sich, dass die Ausbeute an *niedrig siedenden* Producten (Kohlenwasserstoff) bei der Versuchsanordnung des Versuchs 2 merklich diejenige überwog, welche an Substanzen von niedrigem Siedepunkt bei Versuch 1 entstanden war. Da es nun gerade auf die Gewinnung von Kohlenwasserstoff ankam, wurde weiterhin immer die Versuchsanordnung 2 benutzt. Was die Verarbeitung des Dampfdestillats anbelangt so ist Folgendes zu bemerken.

Um von vorn herein die leichter und schwerer flüchtigen Bestandtheile schon annähernd zu trennen, fängt man das Dampfdestillat in mehreren Fractionen auf, die gesondert verarbeitet werden. Selbst in den leicht flüchtigen Antheilen ist stets etwas unangegriffene freie Base enthalten. Das vom Wasser abgehobene Oel aus den verschiedenen Fractionen wird daher mit überschüssiger Oxalsäurelösung gut durchgeschüttelt und nochmals mit Wasserdampf destillirt. Namentlich die schwerer flüchtigen, von basischen Antheilen befreiten Producte enthalten stets auch salpetrigsaure Ester, zu deren Zerstörung das Oel 2 Stunden unter häufigem Umschütteln mit wässriger Kalilauge erwärmt wurde. Dann wird abermals mit Dampf abgeblasen und das abgehobene leichte Oel zunächst über Pottasche getrocknet und dann über metallischem Natrium destillirt. Dabei wird etwa noch vorhandener, aus den höher siedenden Fractionen mitgerissener Fenchylalkohol (und Isofenchylalkohol?) zurückgehalten, und man bekommt wesentlich Kohlenwasserstoff.

Wie schon bemerkt, liegt ein Gemenge von wesentlich zwei Kohlenwasserstoffen vor, der eine ist *linksdrehend* und siedet gegen 160° , der andere ist *rechtsdrehend* und siedet um 175° . Durch sehr häufige frac-

tionirte Destillation wird eine annähernde Trennung erzielt.

Die Verhältnisse lassen sich am besten an der Hand folgender Daten übersehen:

900 g *d-Fenchon* lieferten 950 g krystallisirtes *Fenchonoxim*, daraus wurden gewonnen 780 g reines, (Oxim freies) bei 195° siedendes *Fenchylamin*, welches in Portionen zu je 10 g in der oben erörterten Weise in essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit umgesetzt wurde. An *Kohlenwasserstoff* resultirten (nach 8 maliger langsamer fractionirter Destillation mit Dephlegmator)

217 g vom Siedepunkt	150—160°	(Hauptmenge	156—157°)
57 g „ „	170—185°	(„ „	175—178°);

Die einzelnen Fractionen zeigten folgendes optische Verhalten (*l*=1 dm, *t*=18°):

	α
150—152°	— 24° 43'
152—154°	— 27° 22'
154—155°	— 30° 29'
155—156°	— 31° 52'
156—157°	— 32° 12'
157—158°	— 30° 58'
158—159°	— 29° 51'
159—160°	— 25° 36'
162—165°	— 7° 40'
168—172°	+ 34° 49'
175—178°	+ 47° 46'

Die beiden Kohlenwasserstoffe von verschiedenem Siedepunkt und verschiedenem optischen Verhalten zeigten sich auch *chemisch* vollständig different. Es ergab sich alsbald, dass der *linksdrehende* Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 155—158° sehr reines *D-l-Fenchon* vorstellt, dass das *rechtsdrehende* Product vom Siedepunkt 175 bis 178° aber *überhaupt kein Fenchon* ist.

II. D-l-Fenchen aus Fenchylamin.

Dass der zwischen 155—158° siedende Kohlenwasserstoff, welcher aus Fenchylamin erhalten wurde, mit dem von mir früher beschriebenen *D-l-Fenchen* identisch ist, geht aus seinem gesamten Verhalten hervor. Das erhaltene Präparat darf als das reinste bisher gewonnene D-l-Fenchen angesehen werden. Da es ganz frei von D-d-Fenchen zu sein scheint, ist die Linksdrehung stärker, als sie bisher beobachtet worden ist. Im übrigen stimmen die physikalischen Eigenschaften des Präparates mit den früher beobachteten¹³⁾ gut überein. Es wurde gefunden:

$$d_{19} = 0,869, n_D = 1,4724 \text{ bei } 19^\circ, M = 43,86$$

(berechnet für $C_{10}H_{16} = 43,53$.)

¹³⁾ Diese Annal. **302**, 377; **300**, 313.

Hier muss, um Irrungen vorzubeugen, auf Folgendes aufmerksam gemacht werden.

Kondakow und Lutschinin haben [Journ. f. pr. Ch. **62**, 17-27] u. a. bei der Umsetzung von Fenchylchlorid oder -bromid mit alkoholischen Kali noch stärker links drehende Producte erhalten als für das D-l-Fenchen erst angegeben ist. Diese Producte wurden als „Fenchen“ bezeichnet, ihre physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt noch unter 145°, $d =$ etwa 0,84—0,849, $n_D =$ etwa 1,4513—1,4570) weichen aber so bedeutend von denen des bekannten D-l-Fenchen ab, dass man es sicherlich mit Verbindungen ganz anderer Configuration zu thun hat.

Ferner möchte ich bei der Gelegenheit darauf hinweisen, dass die Genannten bei jener Zerlegung von „Fenchylchlorid“ mit alkoholischen Kali neben „Fenchen“ ein *festes Chlorid* $C_{10}H_{17}Cl$ herausgearbeitet haben „von Geruch nach Bornylchlorid“, das auch „durch seine äussere Form und seine Eigenschaften, an Glas zu haften, an Bornylchlorid erinnert“ [Journ. f. pr. Cl. **62**, 11]. Dies Product wird von ihnen als secundäres Fenchylchlorid angesprochen. Ich habe dagegen Grund zu der Vermuthung, dass nicht ganz reines *Bornylchlorid* vorlag, welches seine Entstehung secundären Umformungen oder der manchmal so reichlichen Anwesenheit von Campher im Fenchon [s. diese Annal. **353**, 217] verdankt haben möchte.

Krystallisirtes Bibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$, aus D-l-Fench.

In Besitz des sehr reinen Fenchens, von den angegebenen Eigenschaften gelang es nun, den Kohlenwasserstoff auch noch durch sein *Brom-Additionsproduct* zu characterisiren.

10 gr D-l-Fench werden in 5 ccm Eisessig gelöst und zu der gut gekühlten Flüssigkeit so lange eine etwa 50%ige Auflösung von Brom in Eisessig gesetzt, bis kein Brom mehr unter Entfärbung aufgenommen wird. Dabei macht sich zum Schluss eine Bromwasserstoff-Entwicklung bemerklich. Aus der erhaltenen Lösung krystallisirt (besonders leicht nach Einimpfen eines Kryställchens der festen Verbindung) ein *farbloses Bromid* aus. Dasselbe entsteht keineswegs quantitativ, denn es bilden sich reichlich flüssige Nebenproducte, aber es ist dennoch für D-l-Fench sehr charakteristisch und wird in Zukunft den Nachweis des Kohlenwasserstoffes sehr erleichtern.

Das aus Alkohol und Essigester, aus dem man es in schönen rhombischen Tafeln erhalten kann, umkrystallisirte Bromid schmilzt bei 87—88° und ist *rechtsdrehend*.

$$S = 0,5994, L \text{ (Essigester)} = 16,2186, d = 0,928, t = 11^\circ$$

$$p = 3,564\%, l = 1 \text{ dm}, \alpha = + 1^\circ 25'$$

$$[\alpha]_D = + 42,83^\circ$$

Analyse:

0,1221 gr gaben 0,1563 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{16}Br_2$	
Br	54,02	54,47

Mischt man das Fenchendibromid mit dem von Reychler¹⁴⁾ entdeckten, bei 91—92° schmelzenden *Camphendibromid*, so findet starke Schmelzpunktsdepression statt.

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 900.

Nachdem das neue Fenchonbibromid einmal gewonnen war, liess sich leicht nachweisen, dass auch aus Fenchylchlorid dargestellte Präparate von D-l-Fenchon beim Bromiren dasselbe Bromid lieferten.

Oxydationsproducte des D-l-Fenchon aus Fenchylamin.

Die Oxydation von D-l-Fenchon mit Permanganat habe ich, woran eingangs erinnert wurde, schon 1898 durchgeführt und die Constitution der entstehenden Verbindungen klar gelegt. Die Versuche sind mit dem nun zu Gebote stehenden Material anderer Herkunft mit demselben Resultat wiederholt worden. Dabei möchte ich eine früher schon gemachte Beobachtung¹⁵⁾ noch einmal ganz besonders hervorheben.

Reines D-l-Fenchon wird selbst bei Anwesenheit von freiem Alkali durch Permanganat *so ausserordentlich schwer* angegriffen, dass man bei unbefangener Betrachtung des chemischen Vorganges den Kohlenwasserstoff als einen *gesättigten* ansprechen muss.

4 g Fenchon, 9,3 g Kaliumpermanganat, 3,3 g Aetzkali, 180 ccm Wasser mussten bei gewöhnlicher Temperatur 50 Stunden geschüttelt werden, bis alles Permanganat verbraucht war. Bei 60—70° waren bei Anwendung desselben Mengenverhältnisses immer noch 9—10 Stunden dazu erforderlich. Nach beendeter Operation war immer noch ein Theil des Kohlenwasserstoffes unverbraucht, was schon darauf schliessen liess, dass ein Theil der bei der Operation — gemäss früheren Erfahrungen — entstehenden gesättigten α -Oxysäure eher von dem Permanganat weiter oxydirt worden war als der noch vorhandene Kohlenwasserstoff.

Aus den unter Einleiten von Kohlendioxyd eingedampften Oxydationslaugen schied sich zunächst ein schwer lösliches Kalisalz ab, aus dem Schwefelsäure eine

¹⁵⁾ Diese Annal. **302**, 377. 386; **315**, 283.

Säure in Freiheit setzte, welche sich als identisch mit der früher beschriebenen *D-l-Oxyfenchensäure* erwies. Den Schmelzpunkt dieser Verbindung habe ich s. Z. zu 152—153° angegeben. Neuerdings wurde für die aus Aceton umkrystallisirte Säure bei nicht zu langsamem Erhitzen meist 153—154° beobachtet. Auch die Drehungsintensität wurde ein wenig stärker gefunden¹⁶⁾:

$$\begin{aligned} S &= 1,1676; \quad L(\text{Aether}) = 14,2577, \quad d = 0,751, \quad t = 13^\circ \\ p &= 7,57 \quad \quad \quad l = 1 \text{ dm}, \quad \alpha = -3^\circ 35' \\ &\quad \quad \quad [\alpha]_D = -62,98^\circ. \end{aligned}$$

Die Säure zeigte im übrigen genau das früher beschriebene Verhalten, d. h., sie lieferte bei der weiteren Oxydation (am besten mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure) *Fenchocamphoron*.

Aus den letzten Mutterlaugen der Kaliumsalze, aus denen sich das oxyfenchensaure Kalium ausgeschieden hatte, konnte beim Ansäuern eine andere Säure abgeschieden werden, die nach genügendem Umkrystallisiren bei 205—206° schmolz und sich als *Apocamphersäure* erwies.

Diese Säure war früher bei der Oxydation von Fenchocamphoron mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr erhalten worden¹⁷⁾. Der Einwand war möglich, dass bei dieser Behandlung die Salpetersäure umlagernd gewirkt haben könne. Bei dem jetzigen Versuch war nun die Apocamphersäure augenscheinlich aus der Oxyfenchensäure so gebildet worden, dass intermediär entstandenes Fenchocamphoron in *alkalischer Lösung* sogleich weiter oxydirt worden war. Um diese so wichtige Reaction ganz sicher zu stellen, wurden 9 g ganz reine *D-l-Oxyfenchensäure* (Schmelzp. 154°) zu je 1 g folgender Behandlung unterworfen.

1 g Säure wurde in 2 g Kali und 20 ccm Wasser gelöst, dazu eine Auflösung von 2,3 g Kaliumpermanganat

¹⁶⁾ Diese Annal. **302**, 378. Gefunden $[\alpha]_D = -56,75^\circ$ und $56,84^\circ$.

¹⁷⁾ Diese Annal. **300**, 317; **315**, 291.

in 80 ccm heissem Wasser gegeben und die Lösung in einem doppelwandigen Kupfergefäß etwa 2 Stunden auf 100° erwärmt. Nach dieser Zeit war das Permanganat verbraucht. Im Reactionsproduct fand sich eine geringe Menge *Fenchocamphoron*. Die in der üblichen Weise aufgearbeitete Oxydationslauge enthielt noch ziemlich viel unangegriffene Oxyfenchensäure, Oxalsäure und *Apocampfersäure*, welche sich, wie erst schon bemerkt, in den Mutterlaugen anreichert. Die Säure wurde wie früher identificirt, d. h. in das Anhydrid übergeführt, das bei 177° schmolz. Weiter wurde das Anhydrid in die *Anilsäure* abgewandelt, die nach dem Umkrystallisiren aus Aceton bei 214—214,5° schmolz und zur Analyse kam:

0,1307 g gaben 0,3304 CO₂ und 0,0861 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₁₉ O ₃ N	
C	68,92	68,94
H	7,33	7,37.

Unter der Voraussetzung, dass der Apocampfersäure (Camphopyrsäure) die Constitution zukommt, welche man als sicher gestellt ansieht, hat durch die vorstehenden Versuche, die von mir früher aufgestellte Formel für die *D-l-Oxyfenchensäure* und das zugehörige *Fenchocamphoron*, als des wahren niederen Homologen des *Camphers*, vollkommene Bestätigung gefunden. Die Abbau-Reactionen können sich lediglich in folgendem Sinne vollzogen haben:

Was den weiteren Rückschluss betrifft, dass dem *D-l-Fenchon* die Formel zuzuschreiben sei:

so steht dem nur die wiederholt betonte äusserst schwere Angreifbarkeit des Kohlenwasserstoffs durch Permanganat im Wege. Das chemische Verhalten steht hier im Widerspruch mit dem physikalischen Befund, denn aus der gefundenen Molekularrefraction für das D-l-Fenchon müsste man auf das Vorhandensein einer Aethylenbindung schliessen, und zwar in Form einer *Methen*-bindung, da die Molekularrefraction für den Kohlenwasserstoff stets etwa um den Betrag zu hoch gefunden worden ist, welchen ich bei Methen-Kohlenwasserstoffen festgestellt habe¹⁸⁾. Die neueren Erfahrungen haben aber doch wieder gezeigt, dass Abweichungen, welche hinsichtlich der Molekularrefraction hervortreten, nicht *immer* eindeutige Schlüsse erlauben, in sofern ein beobachtetes Inkrement statt durch eine mehrfache Kohlenstoffbindung auch durch eine intracyklische Bindung in bestimmter Lage veranlasst sein könnte. Vorläufig fehlt es diesbezüglich noch an genügend reichhaltigem Beobachtungsmaterial, aber es ist doch heut weniger als früher die Möglichkeit — die ich schon vor längerer Zeit in Betracht gezogen habe¹⁹⁾ — von der Hand zu weisen, dass das *D-l-Fenchon* vielleicht einen Dreiring enthalten könnte und dass dem Kohlenwasserstoff nicht die obige Formel zukommt, sondern dass er etwa das tricyklische System

¹⁸⁾ Diese Annal. **347**, 316 und **360**, 37.

¹⁹⁾ Diese Annal. **302**, 386.

vorstellt. Eine Thatsache, welche sehr dafür spricht, dass das D-l-Fenchon mindestens intermediär in einen Kohlenwasserstoff dieser Art sich umwandeln kann, wird im folgenden Kapitel besprochen werden.

III. d-Limonen und Cineol aus Fenchylamin.

Die höher als Fenchon siedende Fraction aus der Umsetzung des Fenchylaminnitrits stellte nach mehrfachem Fractioniren über Natrium ihren Siedepunkt recht scharf zwischen 175° — 178° ein. Diese Fraction zeigte folgende physikalische Eigenschaften:

$$d_{18}=0,869, n_D=1,4717 \text{ bei } 18^{\circ}.$$

Vergleicht man diese physikalischen Constanten mit den für das *Fenchon* gefundenen und oben angegebenen (nämlich $d=0,869$, $n_D=1,4724$), so wird man nothwendig zu dem Schluss geführt, es müsse hier ein dem Fenchon sehr nahe stehender Kohlenwasserstoff vorliegen. Die nähere Untersuchung zeigte aber, dass diese allein aus dem physikalischen Befund anfangs gezogenen Schlussfolgerungen völlig irreführend waren.

Im Gegensatz zu der D-l-Fenchon führenden Fraction wurden die um 175° siedenden Bestandtheile von Permanganat sehr schnell angegriffen. Abgesehen von niederen Fettsäuren wurden aber keine charakteristischen Oxydationsproducte aufgefunden. Ganz anders wie Fenchon verhielt sich die Fraction 175° auch bei dem Versuch, sie nach dem Bertram-Helle'schen Verfahren mit Eisessig und Schwefelsäure in einen Alkohol überzuführen. Es wurde dabei ein Product von wenig verändertem Siedepunkt und limonenartigem Geruch erhalten, das einen reichen Gehalt an *Terpinen* aufwies, wie durch Gewinnung des charakteristischen bei 155° schmelzenden *Terpinennitrosits* aus dem Präparat mit Sicherheit dargethan wurde. Entscheidend für die Aufklärung der

Natur der vorliegenden Ausgangssubstanz war ein Bromirungsversuch.

Bei der Bromirung in Eisessiglösung wurde aus der Fraction 175—178° eine reichliche Quantität eines *Bromids* gewonnen, das aus leichter löslichen und schwerer löslichen Antheilen bestand. Die leichter rein heraus zu arbeitenden schwerer löslichen Antheile schmolzen bei 125° und bildeten nach der Krystallisation aus Essigester gestreifte Krystalle von dem charakteristischen Habitus des *Dipententetrabromids*. Dass diese Substanz wirklich vorlag, bestätigte eine Analyse.

0,0931 g gaben 0,1536 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{16}Br_4$	
Br.	70,15	70,21.

Aus den leichter löslichen Antheilen des Bromids konnte man durch vielfaches Umkrystallisiren zuerst aus Alkohol, dann aus Essigester eine Substanz herausreinigen, welche die charakteristische Form des *Limonentetrabromids* aufwies, bei 102—103° schmolz und sehr stark *rechtsdrehend* war.

Ein noch nicht ganz vollständig von Dipententetrbromid befreites Präparat zeigte $[\alpha]_D = +60,19^\circ$.

Durch die mitgetheilten Thatsachen ist sichergestellt, dass der aus dem Fenchylamin entstandene, um 175° siedende Kohlenwasserstoff ein Gemenge von *Rechts-Limonen* und *Dipenten* vorstellt. Es wurde das übrigens noch durch Ueberführung des Kohlenwasserstoffs in das *Nitrosochlorid* bestätigt, das seinerseits in *Carvoxim* und *Carvon* durch die bekannten Reactionsfolgen abgewandelt wurde. Auch die Entstehung von *Terpinen* bei der Inversion des Kohlenwasserstoffs erscheint nun selbstverständlich. Ebenso stimmte ja der Siedepunkt 175—178°. Warum war aber die Dichte und der Brechungsexponent so abweichend und dem Fenchon so ähnlich gefunden?

Meine alten Erfahrungen²⁰⁾ führten mich da bald auf die richtige Spur. Starke Verschiebungen des specifischen Gewichts bei gleichbleibendem Siedepunkt und verhältnissmässig geringer Veränderung des Brechungsexponenten bewirkt bei den Kohlenwasserstoffen vom Limonentypus die Anwesenheit von *Cineol*. Der Gedanke, diese Verbindung in Umsetzungsproducten des Fenchylamins aufzusuchen, hätte sonst gewiss ganz fern gelegen. Die bis dahin für unnöthig gehaltene Analyse der „Kohlenwasserstoffraction“ vom Siedepunkt 175° machte zunächst die Vermuthung hinsichtlich der Anwesenheit eines sauerstoffhaltigen Products zur Gewissheit:

1. 0,2110 g gaben 0,6615 CO₂ und 0,2178 H₂O.
2. 0,1708 g „ 0,5357 CO₂ „ 0,1758 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₆	Gefunden	
C	88,17	85,50	85,54
H	11,85	11,55	11,51
		97,05	97,05.

Der Sauerstoffgehalt der Fraction ist also in der That recht erheblich. Wenn er seine Ursache in einem Cineolgehalt hatte, so musste sich dessen Anwesenheit durch die so ungemein scharfe Cineolprobe²¹⁾ leicht nachweisen lassen. Etwas von der Fraction 175° wurde daher mit Ligroin vermischt, stark abgekühlt und trockenes BrH-Gas eingeleitet. Nach kurzer Zeit entstanden reichlich Krystalle, die nach dem Abpressen und Zersetzen mit Natronlauge Cineol abschieden, das sich durch seinen charakteristischen Geruch bemerklich machte.

Dass das *Dipenten* aus dem Fenchylamin nicht direct sondern nur secundär entstanden ist und zwar als Racemisierungsproduct aus d-Limonen oder als Umwandlungsproduct aus Cineol kann als selbstverständlich

²⁰⁾ Diese Annal. **245**, 204 ff.

²¹⁾ Diese Annal. **246**, 280.

betrachtet werden. Wie ist aber nun diese höchst unerwartete Bildung von *Limonen* und von *Cineol* aus *Fenchylamin* zu erklären?

Man kann diese Reaction m. E. vorläufig am einfachsten deuten, indem man die „*Tricyklen*“-Form des D-1-Fenchens zu Grunde legt, welche ich oben schon gegeben habe. Aus einer Verbindung dieses Bau's kann durch einfache Hydrolyse die Entstehung von Limonen und Terpeneol und damit also auch die Bildung von Terpin und Cineol (des inneren Anhydrides des Terpins) gedeutet werden, wie aus folgendem Schema ersichtlich wird:

Dabei kann vollkommen dahingestellt bleiben, ob im D-l-Fenchon schon ein Tricyklen vorliegt, oder ob es ein Methen-Kohlenwasserstoff ist, der sich intermediär zu jenem abwandelt.

IV. Ueberführung von D-l-Fenchon in Isomenthylalkohol.

Bertram und Helle²²⁾ haben bekanntlich gezeigt, dass, wenn man Fenchon (aus Fenchylchlorid bereitet) mit Eisessig und Schwefelsäure erwärmt, eine Hydratation zu Isomenthylalkohol erfolgt. Dabei wurden neben dem festen bei 61—62° schmelzenden Isomenthylalkohol auch viel flüssige Antheile erhalten.

Das D-l-Fenchon aus Fenchylamin lässt sich auf die entsprechende Weise sehr gut in Isomenthylalkohol verwandeln, nur hat es sich als zweckmässig erwiesen, die Methode von Bertram und Helle in sofern etwas zu modificiren, dass die Concentration der Schwefelsäure etwas stärker gewählt und die Dauer des Erhitzens verlängert wird.

30 g von dem D-l-Fenchon (aus Fenchylamin) vom Siedepunkt 157—158° wurden mit 75 g Eisessig und 15 g Schwefelsäure von 50% mindestens 12 Stunden unter häufigem Umschütteln auf 50—60° erwärmt, das Reactionsproduct mit Wasserdampf übergetrieben, das saure Destillat neutralisirt, das abgehobene Oel (Acetat des Alkohols) mit alkoholischem Kali (1 KOH.: 5 Alkohol) gekocht, wieder mit Wasserdampf destillirt und dabei fractionirt aufgefangen. Nachdem der Aethylalkohol übergegangen ist, folgt ein noch nicht erstarrendes Oel

²²⁾ Journ. f. pr. Ch. **61** (1900), 300.

in nur geringfügiger Menge. Dann geht sofort erstarrender Isofenchylalkohol über. Die Ausbeute an festem Alkohol steigerte sich mit der Zeitdauer, welche bei der Hydratation eingehalten wurde. Im günstigsten Fall wurden 60% vom angewandten Fenchon an festem, von flüssigen Antheilen²³⁾ ganz freien Isofenchylalkohol erhalten.

Das Präparat siedete zwischen 201—202° und vereinigte sich mit Carbanil zu einem nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 106—107° schmelzenden Urethan.

Kohlenwasserstoff aus Isofenchylalkohol.

Schon Bertram und Helle²⁴⁾ haben durch Wasserabspaltung aus Isofenchylalkohol ein „Isofenchon“ hergestellt, den Kohlenwasserstoff aber nicht eingehender untersucht. Um die Verbindung kennen zu lernen, wurde sie auf folgendem Wege bereitet.

10 g Isofenchylalkohol wurden in 5 g Benzol gelöst und mit 7 g geschmolzenem Chlorzink 50 Minuten im Oelbad auf 120° erhitzt. Das mit Dampf überdestillirte Product wurde dann getrocknet und über Natrium fractionirt. Bei der angewandten kleinen Menge Substanz war eine scharfe Siedepunktsbestimmung des gegen 155° siedenden Products nicht möglich. Aber Bertram und Helle haben schon für das auf entsprechende Weise dargestellte Präparat den Siedepunkt zu 155—156° festgelegt und gefunden, dass es *rechtsdrehend* ist. Nicht untersucht war bisher das Verhalten des Kohlenwasserstoffes bei der *Oxydation* aber gerade dies kennen zu lernen war von besonderer Bedeutung.

2,7 g Kohlenwasserstoff wurden mit 4,6 g Kaliumpermanganat, 1,6 g Aetznatron und 90 ccm Wasser bei Zimmertemperatur durchgeschüttelt. Die Hälfte des angewandten Kohlenwasserstoffes blieb bei der ziemlich

²³⁾ In den flüssigen Antheilen scheint etwas gewöhnlicher Fenchylalkohol enthalten zu sein.

²⁴⁾ l. c. Seite 303.

schnell verlaufenden Oxydation unverbraucht, gut characterisirte Oxydationsproducte konnten nicht isolirt werden. Als aber der zurückgewonnene Kohlenwasserstoff unter entsprechenden Bedingungen nochmals der Oxydation unterworfen wurde, fand sich unter den Oxydationsproducten ein schwer lösliches Natriumsalz vor, aus dem durch Schwefelsäure eine bei 138° schmelzende Säure in Freiheit gesetzt wurde, welche sich als völlig identisch mit der bei der Oxydation von D-d-Fenchen entstehenden *D-d-Oxyfenchensäure* erwies.

Damit ist erwiesen, dass aus *Isofenchylalkohol* und aus *Fenchylalkohol* (durch das Fenchylchlorid hindurch) ein und dasselbe Fenchen und zwar *D-d-Fenchen* entstehen kann. Doch scheint der aus Isofenchylalkohol gewinnbare Kohlenwasserstoff ebensowenig einheitlich zu sein, wie der aus Fenchylalkohol abgeleitete.

Dass das D-d-Fenchen eine *Methen*-Gruppe enthält, lässt sich wegen der Entstehung einer α -Oxysäure bei der Oxydation annehmen.

Da nun im Folgenden bewiesen werden wird, dass *Fenchylalkohol* und *Isofenchylalkohol* (bzw. Fenchon und und Isofenchon) einen verschiedenen Bau des Kohlenstoff-sceletts aufweisen, so ist es wohl möglich, dass D-l-Fenchen und D-d-Fenchen isomere Methen-Kohlenwasserstoffe (oder eventuell tricyklische Kohlenwasserstoffe) mit ganz verschiedener Anordnung der Kohlenstoffatome vorstellen, welche eben mit derjenigen der Mutter-substanzen correspondirt.

Ehe aber der Bau des D-d-Fenchen *experimentell* ebensoweit geklärt ist, wie es für D-l-Fenchen schon der Fall ist, scheint es mir müssig, sich in weiteren Speculationen über den Punkt zu ergehen. Ueber eine inzwischen aufgefundene *synthetische* Bildungsweise des D-d-Fenchen werde ich demnächst Gelegenheit nehmen zu berichten.

V. Ueber Isofenchon.

Ueber das Isofenchon ist noch sehr wenig bekannt geworden. Der krystallisierte Isofenchylalkohol lässt sich sehr leicht in folgender Weise zu dem ganz reinen Keton abwandeln.

20 g Isofenchylalkohol werden mit 40 ccm Eisessig versetzt und 30 g käufliches Chromtrioxyd²⁵⁾ gelöst in 33 ccm Schwefelsäure von 1,25 eingetragen. Das Gemisch wird unter Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Oxydation beendet ist, dann mit Wasserdampf abgeblasen und zu dem Destillat überschüssiges essigsaures Semicarbazid gegeben. Nach Verlauf weniger Stunden hat sich bereits das *Semicarbazon des Isofenchon* in Form feiner Nadelchen vollständig abgeschieden, während für Bildung des Fenchonsemicarbazons beinahe eben soviel Wochen nöthig sind²⁶⁾.

Das *Isofenchon-Semicarbazon* ist ziemlich leicht löslich in Methylalkohol und schmilzt bei 221—222°.

0,1383 g gaben 0,3208 CO₂ und 0,1136 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₉ NO ₃	
C	63,08	63,26
H	9,15	9,19

Das Präparat ist schwach *linksdrehend*:

S = 0,2152, L (Methylalkohol) = 16,945, d = 0,800, p = 1,254,
t = 11°, l = 1 dm, α = — 0° 5′
[α]₀ = — 8,27°.

Aus dem Semicarbazon lässt sich durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1:2) das Keton leicht in *völlig reinem* Zustand abscheiden.

Das *Isofenchon* siedet constant bei 201° (also etwas höher als Fenchon) und erstarrt erst bei sehr starkem Abkühlen (CO₂ und Aether) zu einer amorphen campher-

²⁵⁾ Da das käufliche Präparat selten ganz rein, und meist etwas feucht ist, wurde etwas mehr als die berechnete Menge angewandt.

²⁶⁾ Diese Ann. 353, 210.

ähnlichen Masse. Die Constanten wurden wie folgt gefunden:²⁷⁾

18,5 = 0,943, $n_D = 1,4621$ bei 18,5°.

Berechnet für

Gefunden

$C_{10}H_{16}O$

M 44,11

44,32

Im 1 dm-Rohr ergab sich $\alpha_D = 9^\circ 35'$.

Das *Oxim* schmilzt wie schon Bertram und Helle gefunden haben bei 82°.

Gegen *Brom* verhält sich das *Isofenchon* ganz anders als *Fenchon*. Während letzteres mit *Brom* bei Ausschluss von Feuchtigkeit ein krystallinisches, rothes *Additionsproduct* liefert, welches bei gewöhnlicher Temperatur ungewöhnlich haltbar ist²⁸⁾, wirkt *Brom* auf *Isofenchon* leicht substituierend ein.

Monobrom-Isofenchon.

Gleiche Moleküle *Isofenchon* und *Brom* werden unter Abkühlen vermischt. Nach einiger Zeit macht sich eine lebhaft Bromwasserstoff-Entwicklung bemerklich und es scheiden sich aus der dickflüssig gewordenen Masse Krystalle ab. Man wäscht mit Wasser, falls noch unverbrauchtes *Brom* vorhanden ist, unter Zusatz von

²⁷⁾ Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, um die Constanten mitzutheilen, welche für ein aus seinem reinen Semicarbazon regenerirtes *d-Fenchon* gefunden wurden:

Siedep. 192—193°, $d_{18} = 0,948$, $n_D = 1,46355$ bei 18°

$M = 44,21$ α_D (im 1 dm Rohr) = + 59° 30', $[\alpha]_D = + 62,76^\circ$.

In alkoholischer Lösung nimmt, wie auch früher gefunden war, die Drehungsintensität des *Fenchons* zu:

$S = 1,0964$, L (Alkohol) = 6,8702, $d = 0,814$, $t = 18^\circ$

$p = 13,76\%$, $l = 1$ dm, $\alpha = + 7^\circ 40'$, $[\alpha]_D = + 68,43^\circ$.

Die Werthe stimmen gut mit den früher am *l-Fenchon* ermittelten (diese Annal. 272, 103) überein, während die (damals allerdings nur in alkoholischer Lösung bestimmte) Drehung für *d-Fenchon*, vielleicht in Folge eines geringen *Campher*gehaltes, ein wenig höher gefunden wurde. (Diese Annal. 263, 132.)

²⁸⁾ Ich bewahre ein solches Präparat schon etwa 16 Jahre auf, ohne dass es eine Veränderung erlitten hat.

etwas schwefeliger Säure bis zur Entfärbung, presst die Krystalle ab und krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol um. Man erhält gut ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 56—57°.

0,1963 g gaben 0, 1550 AgBr.

Berechnet für		Gefunden
$C_{10}H_{15}Br$		
Br	34,60	33,60

Das Bromid ist sehr stark *linksdrehend*.

$S = 0,2642$, L , (Alkohol) = 10,6548, $d = 0,806$, $t = 15^\circ$.

$p = 2,42^\circ$, $d = 1$ dm, $\alpha = -3^\circ 12'$

$[\alpha]_D = -164$, 1° .

Oxydation des Isofenchon zu Isofenchocampfersäure $C_{10}H_{16}O_4$.

Im Gegensatz zum Fenchon wird Isofenchon von Permanganat verhältnissmässig leicht angegriffen und zu einer mit Campfersäure isomeren Säure oxydirt, die ich *Isofenchocampfersäure* benennen will.

Auf je 1 g Isofenchon wurden 2.1 g MnO_4K , 1 g KOH und 100 ccm Wasser für den Oxydationsansatz benutzt. Die auf etwa 70° erwärmte Mischung wird in geschlossenem Gefäss auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Nach etwa 8 Stunden ist die Oxydation beendet. Die Aufarbeitung erfolgt in gewöhnlicher Weise. Die als Oxydationsproduct in annähernd quantitativer Ausbeute entstehende Säure weist folgende Eigenschaften auf:

Die Säure ist in heissem Wasser sehr viel löslicher als in kaltem und kann aus dem zehnfachen Gewicht kochenden Wasser gut umkrystallisirt werden. In Aether ist sie sehr leicht, in Benzol schwerer, in Ligroin gar nicht löslich. Der Schmelzpunkt wurde zu 158—159° gefunden, aber schon oberhalb 140° beginnt die Säure feucht zu werden. (Anhydridbildung?)

Analyse der freien Säure:

0,1745 g gaben 0,3852 CO₂ und 0,1263 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₀ H ₁₆ O ₄	
C	59,97	60,20
H	8,06	8,10.

Analyse des Silbersalzes:

0,3985 g gaben 0,4250 CO₂ und 0,1221 H₂O und 0,2725 AgCl²⁹⁾.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₀ H ₁₄ O ₄ Ag ₂	
C	28,98	29,03
H	3,41	3,43
Ag	52,13	51,47.

Die Säure ist *linksdrehend*:

S = 0,2971, L(Aether) = 11,1182, d = 0,736, t = 11°

p = 2,603, l = 1-dm, α = -0° 15'

[α]_D = -12,75°.

Bei der trockenen Destillation des Kalksalzes der Säure entsteht neben Kohlenwasserstoff eine wie Phoron riechende an Semicarbazid gehende Verbindung.

Wenn man grössere Mengen der Isofenchocampher-säure darstellen will. so hat man übrigens nicht nöthig von reinem Keton auszugehen. Man kann mit Vortheil auch den festen Isofenchylalkohol mit der berechneten Menge Permanganat direct zu der Säure oxydiren, wodurch zugleich bewiesen ist, dass bei der Oxydation des Alkohols zum Keton in der saueren Lösung keine Configurationsverschiebung eintritt³⁰⁾. [Es

²⁹⁾ Da dem bei der Verbrennung hinterbliebenen Silber etwas Kupferoxyd beigemischt war, wurde die salpetersaure Lösung des Rückstands mit Salzsäure gefällt.

³⁰⁾ Semmler spricht (Chem. Zeit. 1905, No. 103) die Ansicht aus: „dass der Isofenchylalkohol ein stereoisomerer Fenchylalkohol ist, und dass erst bei der Oxydation mit Chromsäure die Umlagerung des Pentoceansystems stattfindet, wobei alsdann das Isofenchon entsteht.“

wurden z. B. aus 20 g rohem Isofenchylalkohol bei directer Oxydation mit Permanganat 22 g Isofenchocamphersäure erhalten.] Auch die Berechtigung der Annahme³¹⁾, dass der Isofenchylalkohol ein *tertiärer* Alkohol sei, dürfte jetzt ausreichend widerlegt sein. Dafür ist durch den Nachweis, dass der Abbau des *Isofenchon* mit Permanganat ganz anders verläuft als der des *Fenchon* zum ersten Mal experimentell bewiesen, dass *beide Ketone eine ganz verschiedene Constitution besitzen*.

Die Bildung einer isomeren Camphersäure aus dem Isofenchon beweist weiter, dass im Isofenchon die Gruppierung

enthalten ist. Ueber die Stellung der drei Methylgruppen kann man bisher nur Vermuthungen aussprechen. Ob die von Semmler³²⁾ jüngst angenommene Formel

zufällig das Richtige trifft, kann erst die weitere Untersuchung zeigen, die fortgesetzt wird.

VI. Racemisch-inactive Verbindungen der Isofenchon-Reihe.

Man kannte bisher nur die vom d-Fenchon abgeleiteten Verbindungen der Isofenchon-Reihe. Es war aber sehr wünschenswerth, die entsprechenden Körper

³¹⁾ Kondakow, Z. f. pr. Chem. **62** (1900) 29.

³²⁾ Handbuch III, Seite 569.

aus l-Fenchon herzustellen, um dann auch zu den *racemisch-inactiven* Verbindungen gelangen und deren Eigenschaften feststellen zu können.

Als Ausgangsmaterial für die einschlägigen Versuche wurde l-Fenchon benutzt, das aus Thujaöl stammte, dem das Thujon durch Fortoxydation mit Permanganat entzogen war³³⁾. Das Präparat wurde oximirt und im Ganzen 270 g reines gut krystallisirtes *l-Fenchonoxim* erhalten. Dabei wurde die Gelegenheit benutzt, die optischen Constanten des Oxims zu controlliren³⁴⁾.

$$\begin{aligned} S &= 0,7192, \quad L(\text{Alkohol}) = 24,1282, \quad d = 0,807, \quad t = 11^{\circ}, \quad t = 1\text{-dm} \\ p &= 2,894\% \quad \alpha = -1^{\circ} 6' \\ [\alpha]_D &= -47,09^{\circ}. \end{aligned}$$

Dies Präparat wurde zu Fenchylamin reducirt und die Base in der oben beschriebenen Weise mit salpetriger Säure in Umsetzung gebracht. Durch fractionirte Destillation wurde in gleichfalls schon erörterter Weise das entstandene Kohlenwasserstoffgemisch herausgearbeitet und als Hauptfraction ein bei 155—156° siedendes *L-d-Fenchon* erhalten, welches im 1 dm-Rohr bei 14° $\alpha_D = +29^{\circ}$ aufwies.

Eine kleine Menge des Kohlenwasserstoffs wurde der Oxydation mit Permanganat unterworfen. Dabei lieferte er nur *eine* bei 153—154° schmelzende α -Oxysäure (eine bei 138° schmelzende Säure konnte nicht aufgefunden werden). Der Kohlenwasserstoff entspricht in seinem Verhalten also ganz dem D-l-Fenchon. Nur schien es, als wenn das L-d-Fenchon von Permanganat schneller angegriffen würde als das correspondirende D-l-Fenchon.

Um die Reinheit des L-d-Fenchons zu controlliren, wurde durch Bromiren das *Bibromid* $C_{10}H_{16}Br_2$ hergestellt, welches — wie die Spiegelbildform — bei 87—88° schmolz. Ein zum Zweck der Gewinnung der *Racemform* hergestelltes Gemisch gleicher Theile des Bi-

³³⁾ Diese Annal. **272**, 103 (1892).

³⁴⁾ „ „ **272**, 104. Anmerkung.

bromids aus D-l- und L-d-Fenchon schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 62°.

Die Hauptmenge des zu Gebote stehenden L-d-Fenchens wurde nun durch Hydratation in *Isofenchylalkohol* übergeführt, welcher mit 65% Ausbeute erhalten wurde. Aus dem Alkohol wurde das *Urethan* und dann das *Isofenchon* hergestellt, aus dem fernerhin das zugehörige *Oxim* und durch Oxydation die *Isofenchocamphersäure*, $C_{10}H_{16}O_4$, bereitet wurde.

Alle Präparate der l-Fenchon-Reihe zeigten genau dieselben Schmelzpunkte wie die der d-Fenchon-Reihe, so dass in dieser Beziehung sowie hinsichtlich der Darstellung auf das früher Mitgetheilte verwiesen werden kann. Nur das über die Drehungsintensität der zugehörigen bei 158—159° schmelzenden *Isofenchocamphersäure* Ermittelte mag hier besonders aufgeführt werden, als Beweis dafür, dass man es hier unzweifelhaft mit der Spiegelbildform der erst beschriebenen Bicarbonsäure $C_{10}H_{16}O_4$ zu thun hat.

$$S=1,0885, L(\text{Aether})=5,721, t=13^{\circ}, d=0,778$$

$$p=15,98\%, l=1\text{-dm}, \alpha = + 1^{\circ} 32'$$

$$[\alpha]_D = + 12,32^{\circ}.$$

Im Uebrigen genügt es, in der folgenden Tabelle die Schmelzpunkte der optisch *activen* Verbindungen der D- und der L-Reihe denen der durch Vermischung der Componenten dargestellten *racemisch inactiven* gegenüber zustellen, um eine leichte Orientirung zu ermöglichen.

	Aktiv	Racemisch inactiv
<i>Urethan</i> des Isofenchylalkohols $C_{10}H_{17}O \cdot CONHC_6H_5$	107°	94°
<i>Semicarbazon</i> des Isofenchon	221—222°	223—224°
<i>Oxim</i> des Isofenchon	82°	133°
<i>Isofenchonbromid</i> $C_{10}H_{15}BrO$	56—57°	46—47°
<i>Isofenchocamphersäure</i> $C_{10}H_{16}O_4$	158—159°	174—175°