

Zur Kenntnifs der Terpene und der ätherischen Oele;

von *O. Wallach*.

Sechszehnte Abhandlung.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.)

(Eingelaufen am 10. März 1891.)

Ueber neue Verbindungen der Campherreihe und ein neues Terpen.

Vor einiger Zeit *) habe ich über eine in Gemeinschaft mit *F. Hartmann* ausgeführte Arbeit berichtet, welche eine im Fenchelöl vorkommende Verbindung von der Zusammensetzung des Camphers betraf. Wir haben diese Verbindung $C_{10}H_{16}O$ „Fenchol“ genannt. Vielleicht ist es geeigneter diesen Namen in „*Fenchon*“ umzuwandeln, um das ketonartige Verhalten des Körpers auch im Namen anzudeuten **).

In ausgezeichnete Weise unterstützt durch die Herrn *Dr. Wahl* und *Dr. Ebeling* habe ich die Untersuchung dieser interessanten Verbindung weiter fortgeführt und es hat sich dabei immer mehr herausgestellt, dafs keine andere be-

*) Diese Annalen **259**, 324.

**) Im allgemeinen ist es allerdings wohl ziemlich gleichgültig, wie man die Endungen der mit willkürlichen Namen belegten Verbindungen gestaltet. Wollte man da consequent verfahren und nur die Namen der Alkohole mit „ol“, nur die der Ketone auf „on“ endigen lassen, müßte man auch z. B. so eingebürgerte Namen, wie *Carvol*, in *Carvon* umändern und für Verbindungen mit Sauerstoff, der an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist, (wie im *Cincol* und *Pinol*) eine besondere Endung erfinden. Ob damit viel gewonnen wäre, ist zweifelhaft. Ein Nomenclaturprincip wird sich doch immer nur für rationell gebildete, nicht für willkürlich gewählte Namen durchführen lassen. Diese sollen ja eben nur so lange dienen, als die Constitution der betreffenden Verbindungen unaufgeklärt ist.

kannte Substanz hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens dem gewöhnlichen Campher so sehr ähnelt wie das Fenchon. Die früher schon gemachte Annahme, dafs beide Körper in sehr nahen Beziehungen zu einander stehen müfsten, hat durch die weitere Untersuchung an Stütze nur gewonnen. Dafs die Arbeit so schnell gefördert werden konnte, verdanke ich dem Entgegenkommen der Firma Schimmel und Comp. in Leipzig, welche mir grofse Mengen des nöthigen Rohmaterials in der allerliberalsten Weise zur Verfügung gestellt hat.

Reindarstellung und Verhalten des Fenchons.

Die Darstellung von absolut reinem Fenchon bietet nicht die geringsten Schwierigkeiten, seitdem neuerdings die Beobachtung gemacht worden ist, dafs das Fenchon concentrirter Salpetersäure gegenüber eine bemerkenswerthe Beständigkeit besitzt und dafs das reine Präparat bei niederer Temperatur zum Erstarren gebracht werden kann.

Zuerst ist die Reindarstellung auf folgendem Wege gelungen. Das Fenchon, $C_{10}H_{16}O$, kann, wie weiter unten näher beschrieben werden soll, durch Wasserstoffzufuhr in einen mit dem Borneol isomeren Alkohol, $C_{10}H_{18}O$, leicht übergeführt werden. Dieser feste, krystallinische, leicht sehr rein herzustellende Körper wird durch Oxydationsmittel wieder in Fenchon zurückverwandelt. Erwärmt man nun den Alkohol $C_{10}H_{18}O$ mit Salpetersäure, bis die Oxydation beendet ist und destillirt dann mit Wasserdampf das rückgebildete Fenchon ab, so braucht man letzteres nur zu waschen, zu trocknen und einmal zu destilliren, um es vollkommen rein zu erhalten.

Noch einfacher ist es aber, reines Fenchon aus den zwischen 190 und 195° siedenden Antheilen des Fenchelöls darzustellen. Diese Fraction enthält, auch nach wiederholter Rectification, neben Fenchon immer ansehnliche Mengen von Anethol und sonstigen Verunreinigungen. Die letzteren

werden aber leicht von starker Salpetersäure angegriffen, während Fenchon unter denselben Bedingungen beständig ist. — Man verfährt nun folgendermaßen.

Etwa 200 g der genannten Fenchelölfraktion werden in einem geräumigen Kolben mit der dreifachen Menge gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure übergossen und am Rückflusskühler auf freiem Feuer erwärmt. Unter Entwicklung von Oxyden des Stickstoffs tritt sehr bald eine lebhafte Reaction ein. Damit die Einwirkung keinen allzu heftigen Charakter annimmt thut man gut jetzt die Wärmezufuhr zu verringern. Man erwärmt aber so lange weiter, bis die entweichenden, anfangs braunroth gefärbten Dämpfe eine helle Farbe angenommen haben. Dann läßt man erkalten, gießt den Kolbeninhalt in Wasser, hebt das sich abscheidende Oel ab, wäscht es mit Natronlauge, destillirt es mit Wasserdampf, trennt die übergegangenen Antheile wieder vom Wasser und trocknet mit Aetzkali. Das getrocknete Oel ist schon sehr rein, um es aber absolut rein zu erhalten, kühlt man es in einer Kältemischung ab und setzt ein Kryställchen reines, erstarrtes Fenchon hinzu. Nach einigem Stehen scheiden sich große Krystalle aus dem Oel ab, von denen man die (meist nur in geringer Menge bleibende) Mutterlauge abgießt. Die krystallisirte Masse ist ganz reines Fenchon.

Das reine Fenchon siedet ganz constant bei 192 bis 193° und hat das spec. Gew. = 0,9465 bei 19° *).

Bei *andauernder* starker Abkühlung erstarrt das Fenchon zu unter Umständen zollgroßen, sehr harten Krystallen, welche zwischen + 5 und 6° schmelzen.

Der Brechungsexponent wurde bei 19° gefunden :

$$n_D = 1,46306$$

*) In Folge eines Druckfehlers ist diese Annal. **259**, 325 das spec. Gew bei 23° = 0,934 statt 0,943 angegeben.

daraus berechnet sich als mol. Brechungsvermögen : 44,23, während eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ ohne Aethylenbindung verlangt : 44,11.

Das Fenchon ist stark rechtsdrehend und zwar wurde die Stärke der Ablenkung ganz übereinstimmend gefunden bei dem aus Fenchelöl durch Reinigung mit Salpetersäure dargestellten und bei dem aus Fenchylalkohol, $C_{10}H_{18}O$, regenerirten Präparat, wie die folgenden Daten zeigen, bei denen die Zeichen die diese Annal. **252**, 144 angegebene Bedeutung haben.

I. Fenchon, direct aus Fenchelöl gewonnen :

$$l = 2 \text{ dm}; S = 1,39; L (\text{Alkohol}) = 15,291$$

$$p = 8,333; d = 0,8045; t = 18^{\circ}$$

$$\alpha = + 9,65^{\circ}; [\alpha]_D = + 71,97^{\circ}.$$

II. Fenchon, aus Fenchylalkohol regenerirt :

$$l = 2 \text{ dm}; S = 2,075; (\text{Alkohol}) = 13,971$$

$$p = 12,93; d = 0,8090; t = 19^{\circ}$$

$$\alpha = + 15,00^{\circ}; [\alpha]_D = + 71,70^{\circ}.$$

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dafs das Fenchon von seiner optischen Activität auch bei der Behandlung mit starker Salpetersäure nichts einbüßt.

Schon neulich ist erwähnt worden, dafs Fenchon mit Brom ein loses Additionsproduct bildet, aus welchem Alkali das Fenchon zu regeneriren erlaubt. Das auf diesem Wege regenerirte Fenchon ist aber schwer von gebromten Producten vollständig zu befreien. Wenn man Brom zu unverdünntem Fenchon gießt, mischen sich die Substanzen ohne sichtbare Reactionserscheinung und bei starker Abkühlung scheidet sich das Bromadditionsproduct in rothen Krystallen aus. Beim längeren Stehen aber und namentlich beim Erwärmen wirkt Brom substituierend auf das Fenchon ein.

Auch Jod wirkt beim Erwärmen ähnlich auf Fenchon ein, wie auf Campher.

Dasselbe gilt von *Phosphorpentachlorid*, *Phosphorpen-oxyd* und *Schwefelphosphor*. Die bei diesen Reactionen entstehenden Producte sind noch nicht näher untersucht worden. Besonderes Interesse beansprucht das Verhalten des Fenchons gegen concentrirte Säuren.

Sehr *concentrirte Salzsäure* löst das Fenchon *in der Kälte* ziemlich reichlich. Beim Erwärmen der Lösung scheidet sich aber das gelöste Fenchon wieder aus. Mit *concentrirter Schwefelsäure* ist das Fenchon mischbar und erst beim Erwärmen wirkt die Säure schliesslich unter tiefgehender Zersetzung auf die Verbindung ein. Kühlt man eine Mischung von 1 Mol. Fenchon und 1 Mol. SO_4H_2 stark ab, so nimmt die schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit eine syrupartig dicke Beschaffenheit an. Die Säure scheint (ähnlich dem Brom) eine lose Verbindung mit dem Fenchon einzugehen, die durch Wasser sofort wieder zerlegt wird.

Am auffallendsten ist das Verhalten des Fenchons gegen *concentrirte Salpetersäure*. Mit rauchender Salpetersäure giebt Fenchon ohne jede Reactionerscheinung eine klare Mischung, aus der Wasser das Fenchon wieder abscheidet. Man kann Fenchon selbst mit rauchender Salpetersäure kochen, ohne dass sofort eine Veränderung sichtbar wird; erst bei lange fortgesetztem Kochen wird es merklich angegriffen. Eine Quantität von 10 cbcm Fenchon wurde mit 30 cbcm rauchender Salpetersäure gemischt einen Tag gekocht, an den folgenden Tagen wurden nach und nach noch bis 30 cbcm rauchender Salpetersäure hinzugefügt. Nach dreitägigem Kochen fand sich immer noch ein Theil des Fenchons unangegriffen vor. Die verschwundenen Antheile des Fenchons waren theils in organische Säuren, theils in ein schweres, in Alkalien unlösliches Oel übergeführt worden, das noch nicht näher untersucht ist. Energischer wurde Fenchon angegriffen, das mit der dreifachen Menge rauchender Salpetersäure im

zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt worden war. Im Rohr war starker Druck und unter den gebildeten Reactionsproducten auffallender Weise viel Blausäure vorhanden.

Auch von *Kaliumpermanganat* wird Fenchon nicht leicht angegriffen, aber es gelingt doch mit Hülfe dieses Agens das Fenchon zu oxydiren.

100 g reines Fenchon wurden mit einer Auflösung von 600 g Kaliumpermanganat in 6 Liter Wasser unter gleichzeitiger Erwärmung der Flüssigkeit durch Wasserdampf auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Nach etwa 2 Stunden ist das Permanganat verbraucht. Das nicht angegriffene Fenchon wurde nun mittelst Wasserdampf abgetrieben, die vom Hyperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft und der Trockenrückstand mit Alkohol mehrfach ausgezogen.

Die vom Alkohol aufgenommenen Salze wurden nach Entfernung des Alkohols mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die organischen Säuren mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine stark nach Essigsäure riechende Flüssigkeit aus der nach einiger Zeit eine feste Säure auskrystallisirte. Diese Säure wurde nach dem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle in Form wohl ausgebildeter, harter, durchsichtiger und ganz farbloser Krystalle erhalten, welche beim Erhitzen im Capillarrohr bei 183° erweichten und bei 188 bis 189° unter Zersetzung schmolzen. Beim Erhitzen der Säure im offenen Reagensrohr machte sich bei der Zersetzung ein sehr deutlicher Buttersäuregeruch bemerklich.

Bei der Analyse der festen Säure wurden folgende Resultate erhalten :

1. 0,1836 g gaben 0,3077 CO₂ und 0,1026 H₂O.
2. 0,1300 g „ 0,2156 CO₂ „ 0,0710 H₂O.

	Berechnet für C ₅ H ₈ O ₄	Gefunden	
		1.	2.
C	45,45	45,71	45,23
H	6,07	6,22	6,21.

Nunmehr wurde die Säure in das Ammoniaksalz übergeführt und aus diesem das in Wasser sehr schwer lösliche Silbersalz bereitet.

0,1826 g Silbersalz gaben 0,1160 CO₂ und 0,0308 H₂O und 0,1142 Ag.

	Berechnet für C ₅ H ₈ O ₄ Ag ₂	Gefunden
C	17,35	17,33
H	1,74	1,88
Ag	62,41	62,54.

Aus den Resultaten dieser Analysen und den angegebenen Eigenschaften der Säure ist mit Sicherheit zu folgern, daß dieselbe *Dimethylmalonsäure* (CH₃)₂C(CO₂H)₂ ist.

Die daneben entstandene in Aether lösliche Säure wurde mit Wasserdampf abgetrieben und in das Silbersalz übergeführt. Das aus Wasser in Nadeln krystallisirte Salz wurde analysirt.

0,3826 g gaben 0,2466 Ag.

	Berechnet für C ₂ H ₃ O ₂ Ag	Gefunden
Ag	64,65	64,45.

Diese Säure ist also Essigsäure. Die in Alkohol nicht löslichen, bei der Oxydation entstandenen Salze bestanden aus kohlenurem und oxalsurem Kalium, so daß also als wichtigste Oxydationsproducte des Fenchons angesehen werden müssen: *Dimethylmalonsäure*, *Essigsäure*, *Oxalsäure*.

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß Herr Professor Marmé die Freundlichkeit gehabt hat, das *physiologische* Verhalten des Fenchons zu untersuchen und daß auch nach dieser Richtung sich zwischen Fenchon und Campher eine große Uebereinstimmung herausgestellt hat.

Fenconoxim. — Gegen *Phenylhydrazin* und gegen *Alkalidissulfidlösungen* verhält sich Fenchon ganz indifferent. Dagegen wird es, wie schon in der vorigen Abhandlung mitgetheilt wurde, durch Hydroxylamin leicht in ein beständiges und besonders schön krystallisirendes Oxim übergeführt. Der

Schmelzpunkt des Fenchonoxims wurde neulich zu 148 bis 149° angegeben. Bei wiederholten Bestimmungen hat sich herausgestellt, dafs die Art des Erhitzens nicht ohne Einfluss auf denselben ist. Das Oxim beginnt schon etwas vor dem eigentlichen Schmelzpunkt zu erweichen und bei einigen Präparaten wurde der Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen bei 150 bis 152°, dann wieder bei 159°, bei schnellerem Erhitzen aber selbst erst bei 164 bis 165° gefunden. Man wird das beachten müssen, wenn man die Verbindung identificiren will. Die Erscheinung beruht unzweifelhaft darauf, dafs das Oxim bei langem Erhitzen Wasser abspaltet. Mit dem bei 118° schmelzenden Campheroxim kann das Fenchonoxim auch wegen des ganz verschiedenen Aussehens nie verwechselt werden.

Das Fenchonoxim ist mit Wasserdämpfen flüchtig, sublimirt beim Erwärmen leicht und kann bei schnellem Erhitzen sogar ohne wesentliche Zersetzungserscheinungen bei gewöhnlichem Druck destillirt werden. Die Verbindung geht gegen 240° über und erstarrt in der Vorlage sogleich wieder. Kleine Mengen des Nitrils $C_{10}H_{15}N$ lassen sich im Destillat aber schon durch den Geruch wahrnehmen, woraus eben folgt, dafs auch durch Ueberhitzung aus dem Oxim 1 Mol. Wasser abgespalten werden kann. — In Natronlauge ist das Oxim unlöslich.

Gleich dem Fenchon ist das Fenchonoxim *rechtsdrehend*, wie aus folgender Bestimmung hervorgeht :

$$\begin{aligned} l &= 2 \text{ dm}; & s &= 0,3100; & L \text{ (Alkohol)} &= 26,8865; \\ p &= 1,14; & d &= 0,793; & t &= 19^{\circ}; \\ \alpha &= + 1,117^{\circ}; & [\alpha]_D &= + 65,94^{\circ}. \end{aligned}$$

Zur *Darstellung des Fenchonoxims* hat folgendes Verfahren sich am besten bewährt : Je 100 g Rohfenchon werden in 400 g absolutem Alkohol gelöst und dazu eine warme Lösung von 80 g Hydroxylaminchlorhydrat in 80 g Wasser gefügt. Die Lösung wird dann durch Zusatz von 100 g Kalilauge (1 : 1) alkalisch gemacht, vom ausgeschiedenen Chlor-

kalium abfiltrirt und das Filtrat einige Stunden im Dampfbad gekocht. Nach dem Erkalten scheiden sich reichliche Mengen Oxim aus. Die davon abfiltrirten Mutterlaugen werden nochmals gekocht und wenn beim Erkalten keine weiteren Mengen von Oxim mehr auskrystallisiren, werden die letzten in der Flüssigkeit gelösten Antheile durch Ausfällen mit Wasser gewonnen.

Das *Anhydrid des Fenchonoxims*, $C_{10}H_{15}N$, ist durch Erwärmen des Oxims mit verdünnter Schwefelsäure jetzt in so großer Menge dargestellt worden, daß über seine physikalischen und chemischen Eigenschaften Neues mitgetheilt werden kann.

Die in reinem Zustand zwischen 217 und 218° siedende Verbindung $C_{10}H_{15}N$ besitzt das specifische Gewicht = $0,898$ bei 20° .

Als Brechungsexponent wurde gefunden $n_D = 1,46108$ bei 20° . Die Verbindung ist rechtsdrehend :

$$\begin{aligned} l &= 2 \text{ dm}; \quad s = 1,130; \quad L (\text{Alkohol}) = 15,474; \\ p &= 6,81; \quad d = 0,7985; \quad t = 18^{\circ}; \\ \alpha &= + 4,71^{\circ}; \quad [\alpha]_D = + 43,31^{\circ}. \end{aligned}$$

Während Fenchon und Fenchonoxim gesättigte Verbindungen sind, trägt das Nitril $C_{10}H_{15}N$ den *Charakter einer ungesättigten Substanz*. Brom wird von ihr unter sofortiger Entfärbung und Bildung eines farblosen, in Wasser unter-sinkenden Oels aufgenommen. Aehnlich wie mit *Bromwasserstoff* (siehe vorige Abhandlung S. 329) verbindet das Nitril sich auch mit *Jodwasserstoff* zu einer krystallisirten Verbindung. Wenn man das in Eisessig gelöste Nitril mit rauchender Jodwasserstoffsäure versetzt und das Product dann in Eiswasser gießt, fällt das *Jodhydrat* sofort in festem Zustand aus. Dieselbe Verbindung kann man auch aus Fenchonoxim und starker Jodwasserstoffsäure direct darstellen.

Base*) $C_{10}H_{17}NH_2$ aus dem Nitril $C_{10}H_{15}N$.

Je 25 g des Nitrils wurden in 125 g Alkohol gelöst und in die Lösung nach und nach 15 g metallisches Natrium eingetragen. Schliesslich wurde noch etwas Wasser zu der Masse gefügt, einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, dann in Wasser gegossen und mit Schwefelsäure angesäuert. Das unverbrauchte Nitril wurde darauf zugleich mit dem Alkohol mit Wasserdampf übergetrieben, die saure Flüssigkeit mit Natronlauge übersättigt, das sich ausscheidende gelbliche Oel mit Aether aufgenommen und in die mit Kali getrocknete Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Es schied sich ein Chlorhydrat von anfangs etwas schmieriger Beschaffenheit ab, das aber nach einigem Stehen pulverig wurde.

Kalilauge schied aus dem in Wasser gelösten Salz wieder eine ölige Base ab, die nach dem Trocknen mit festen Kali destillirt wurde. Die Hauptmenge ging nicht sehr constant zwischen 240 und 250° als eine stark basisch riechende Flüssigkeit über. Analysirt wurde zunächst das aus der ätherischen Lösung mit Salzsäure abgeschiedene Chlorhydrat.

0,2110 g gaben 0,2603 AgCl.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{10}H_{19}N.HCl$	$C_{10}H_{19}N.2HCl$	
Cl	18,71	31,52	30,57.

Das aus dem Chlorhydrat dargestellte Platindoppelsalz ergab :

0,2848 g gaben 0,4088 AgCl und 0,0694 Pt.

	Berechnet für		Gefunden
	$(C_{10}H_{19}N.2HCl)_2PtCl_4$		
Pt	24,70		24,37
Cl	35,97		35,50.

*) Ich möchte die Base nicht benennen, bis ihre Constitution klarer gestellt ist. Der naheliegende Name „Fenchylamin“ mufs für die isomere, wirklich das Fenchyl-Radical $C_{10}H_{17}$ enthaltende Base, die nachher beschrieben wird, vorbehalten bleiben.

Aus diesen Analysen folgt, daß die Base beim Sättigen ihrer ätherischen Lösung mit Salzsäure nicht ein normales Chlorhydrat gebildet, sondern gleichzeitig ein Molekül HCl additionell aufgenommen hat, daß also die Base ebenso wie das Nitril, aus dem sie entsteht, eine *ungesättigte* Verbindung ist. Auf Grund dieser Erfahrungen soll bei einer erneuten Darstellung der Base das Verfahren der Abscheidung modificirt werden.

Von den Salzen der Base zeichnet sich das *Oxalat* durch Schwerlöslichkeit und Krystallisationsfähigkeit aus.

Die aus dem Nitril $C_{10}H_{15}N$ gewonnene Base, deren nähere Untersuchung eben noch vorbehalten bleiben muß, entspricht bezüglich ihrer Bildung ganz vollständig dem von H. Goldschmidt*) aus der analogen Campherverbindung dargestellten *Camphylamin*.

So einfach nun auch experimentell sich die Ueberführung von Campher in Camphylamin und von Fenchon in die entsprechende Base gestaltet, kann es doch nicht streitig sein, daß die Constitution dieser Basen in keiner ganz einfachen Beziehung zum Ausgangskörper mehr steht. Bei dem Uebergang von Campher- und von Fenchonoxim in die nitrilartigen Verbindungen findet, wie erst schon angedeutet wurde, ganz unzweifelhaft eine Atomverschiebung statt, denn aus dem völlig gesättigten Fenchon sieht man plötzlich ungesättigte Verbindungen entstehen. Die Ursache und die Art dieses Uebergangs zu studiren, wird natürlich eine besondere und interessante Aufgabe bilden, die bereits in Angriff genommen ist, auf die aber heut nicht näher eingegangen werden soll.

Für die Charakteristik der eigentlichen Fenchonverbindungen war es nöthig zunächst noch einige andere Reactionen zu verwirklichen, von denen nun die Rede sein soll.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3297; **19**, 708; **20**, 483.

Fenchylamin, $C_{10}H_{17}NH_2$.

Bekanntlich verdanken wir den interessanten Arbeiten Leuckarts*) den Nachweis, dafs der Campher sich durch Erhitzen mit Formamid oder mit Ammoniumformiat in eine Base $C_{10}H_{17}NH_2$ verwandeln läfst, die mit Recht Bornylamin genannt wurde, da sie in der einfachsten Beziehung zu dem, dem Campher zugehörigen Alkohol, dem Borneol, steht.

Bei der Aehnlichkeit, welche zwischen Campher und Fenchon besteht, liefs sich von vorn herein nicht bezweifeln, dafs die dem Bornylamin und dem Borneol entsprechenden Verbindungen sich aus Fenchon würden darstellen lassen. Diese Verbindungen darf man geeigneter Weise Fenchylalkohol und Fenchylamin nennen, wenn man das Radical des Alkohols „ $C_{10}H_{17}.OH$ “ als „*Fenchyl*“ bezeichnet.

Die Umsetzung von Fenchon mit Ammoniumformiat gelingt mit überraschender Leichtigkeit. Je 3 g Fenchon wurden mit 6 g Ammoniumformiat 3 Stunden im geschlossenen Rohr auf 220 bis 250° erhitzt. Nach dem Erkalten findet man die Röhren, die sich unter ziemlich starkem Druck öffnen, mit einer krystallinischen, weifsen, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Verbindung angefüllt. Das Fenchon ist fast immer vollkommen verbraucht; etwa noch vorhandene Spuren davon kann man leicht durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen entfernen. Die im Rückstand befindliche Formylverbindung ist in Alkohol ungemein leicht, in Wasser aber, selbst heifsem sehr schwer löslich. Kleinere Mengen kann man daher wohl aus kochendem Wasser umkrystallisiren; gröfsere krystallisirt man aus Alkohol unter Zusatz von Wasser.

Man erhält die Formylverbindung so in Form stark atlasglänzender Blättchen, deren Schmelzpunkt bisher nicht constant erhalten werden konnte. Die Verbindung schmilzt zum grofsen

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2131; **20**, 104.

Theil schon bei 87°, man bemerkt aber, daß Antheile zurückbleiben, welche erst bei 112° vollständig geschmolzen sind. Trotzdem wollte es bis jetzt nicht gelingen durch fractionirte Krystallisation zwei verschiedene Verbindungen aus dem Rohproduct zu isoliren. Alle Fractionen verhielten sich beim Schmelzen gleich. Auch die Analyse deutet darauf hin, daß wesentlich nur die *Formylverbindung des Fenchylamins* $C_{10}H_{17}NHCOH$ bei der Reaction entstanden war.

1. 0,2278 g gaben 0,6091 CO_2 und 0,2171 H_2O .

2. 0,2645 g " 0,7076 " " 0,2524 "

	Berechnet für $C_{11}H_{19}NO$	Gefunden	
		1.	2.
C	72,89	72,92	72,96
H	10,52	10,61	10,63.

Daß hier eine reine Verbindung vorlag, ging nun auch aus dem Studium ihres Zersetzungsproductes hervor. Kocht man Formyl-Fenchylamin andauernd an aufsteigendem Kühler mit conc. Salzsäure, so geht es in Lösung und der Formylrest wird eliminirt. Nach mehrstündigem Kochen wurde die salzsaure Lösung zur Entfernung der überschüssig vorhandenen Salzsäure eingedampft. Nach dem Erkalten der Lösung krystallisirt das salzsaure Salz der neuen Base aus, welches wieder in Wasser gelöst und mit überschüssigem Alkali zersetzt wurde. Die sich ölförmig abscheidende Base wurde sogleich abgehoben, mit festem Aetzkali getrocknet und bei gewöhnlichem Druck destillirt.

Das *Fenchylamin* ging als eine vollkommen farblose, beinahe vom ersten bis letzten Tropfen constant siedende Flüssigkeit über, deren spec. Gewicht bei 22° = 0,9095 gefunden wurde. Der Siedepunkt liegt bei 195°. Der Geruch der Base erinnert gleichzeitig an Piperidin und an Bornylamin. Besonders charakteristisch ist ihr Bestreben Kohlensäure aus der Luft anzuziehen. Gießt man einen Tropfen auf ein Uhr-

glas, so ist er nach einer Minute schon zu einer festen weissen Masse erstarrt.

Die Salze des Fenchylamins sind gut charakterisirt und unterscheiden sich vollständig von denen der isomeren Base, welche durch Reduction des Nitrils $C_9H_{15}CN$ gewonnen und erst beschrieben wurde.

Obgleich man bei dem grossen Bestreben des Amins Kohlensäure aus der Luft anzuziehen genaue Resultate nicht erwarten konnte, wurde das Drehungsvermögen zu ermitteln gesucht :

$$\begin{aligned} l &= 2 \text{ dm}; \quad s = 2,347; \quad L \text{ (Alkohol)} = 13,3680; \\ p &= 14,93; \quad d = 0,816; \quad t = 18^\circ; \\ \alpha &= -6^\circ; \quad [\alpha]_D = -24,63^\circ. \end{aligned}$$

Fenchylaminchlorhydrat, $C_{10}H_{17}NH_2 \cdot HCl$, ist löslich in Wasser und in Alkohol und kann bei langsamem Verdunsten der Lösungsmittel leicht in schön ausgebildeten, durchsichtigen Krystallprismen erhalten werden. Die Analyse ergab :

0,2261 g gaben 0,1727 AgCl = 0,0428 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{17}NCl$	
Cl	18,71	18,89.

Das *Platinsalz* krystallisirt aus Wasser in langen, dünnen, wasserhaltigen Prismen. Beim Liegen über Schwefelsäure verwitterte das Salz. Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab :

1. 0,1494 g gaben 0,0401 Pt.
2. 0,0737 g " 0,0199 "

	Berechnet für	Gefunden	
	$(C_{10}H_{17}NCl)_4PtCl_4$	1.	2.
Pt	27,215	26,84	27,00.

Sehr gut krystallisirt auch das *Nitrat* der Base.

Das *Sulfat* wird in Form nicht ganz leicht löslicher Nadeln oder Blättchen erhalten.

Gut krystallisirte Körper sind auch die bei 92° schmelzende

Acetyl- und die bei $89,5^{\circ}$ schmelzende Benzoylverbindung der Base.

Durch Einwirkung von Alkyljodiden erhält man alkylierte Fenchylamine. Die Natur des Fenchylamins als primäre Base tritt am deutlichsten in ihrem Verhalten gegen *Aldehyde* zu Tage. Mischt man z. B. 1 Mol. Fenchylamin und 1 Mol. Benzaldehyd zusammen, so tritt Erwärmung und Wasserabspaltung ein und es entsteht ein bei $41,5^{\circ}$ schmelzendes *Benzylidenfenchylamin* $C_{10}H_{17}N=CHC_6H_5$.

Eine analoge Base von höherem Schmelzpunkt entsteht beim Vermischen von Salicylaldehyd und Fenchylamin.

Sehr auffallend und eines näheren Studiums bedürftig ist das Verhalten des Fenchylamins gegen *salpetrige Säure*. Das Chlorhydrat der Base und Natriumnitrit setzen sich beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung leicht um. Es entsteht aber weder Fenchylalkohol, noch eine Diazoverbindung, sondern ein eigenthümlich riechendes neutrales Oel, dessen eingehendere Untersuchung noch aussteht.

Fenchylalkohol *), $C_{10}H_{17}OH$.

Um das Fenchon in diese, mit dem Borneol isomere Verbindung überzuführen, verfährt man in folgender Weise.

30 g Fenchon werden in 135 bis 140 g Alkohol gelöst; die Flüssigkeit bringt man in einen geräumigen Kolben, auf den ein Rohr aufgesetzt wird, dessen seitliche, engere Oeffnung man mit einem aufsteigenden Kühler verbindet, während die weitere, senkrecht zu dem Kolben mündende, mit einem Kork verschlossen wird. Es werden nun durch

*) Wenn man den Namen $C_{10}H_{16}O$ in Fenchon umändert, darf man füglich diesen Alkohol auch kurz „Fenchol“ benennen; obiger Name bleibt aber geeigneter, wenn man die Beziehungen des Alkohols zur anderen Verbindung, wie z. B. dem Chlorid, den Basen u. s. w. ausdrücken will.

das senkrechte weitere Rohr nach und nach 18 g metallisches Natrium in den Alkohol eingetragen. Das Natrium löst sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auf und reducirt dabei das Fenchon. Läßt die Wasserstoffentwicklung nach, so erwärmt man den Kolben auf dem Wasserbad und kann schliesslich die Auflösung der letzten Natriumtheilchen durch vorsichtiges Hinzufügen kleiner Wassermengen beschleunigen. Bemerkenswerth ist dabei, dafs bei dem Hinzufügen von wenig Wasser zu der Lösung eine Krystallabscheidung stattfindet, unter Umständen sogar die ganze Flüssigkeit erstarrt, vermuthlich in Folge der Bildung eines Natriumalkoholats.

Ist alles Natrium verbraucht, so setzt man so viel Wasser zu dem Reactionsproducte, dafs die ausgeschiedenen Krystalle vollkommen in Lösung gehen. Es bilden sich nun zwei Schichten. Eine wässerige (Natronlauge) und eine leichtere, alkoholische, welche das Reductionsproduct des Fenchons gelöst enthält. Man trennt diese Schichten durch den Scheidetrichter und schüttelt die leichtere zur Entfernung des Aethylalkohols mit Wasser gut durch. Das abgeschiedene Oel kann man direct trocknen und fractioniren; noch besser ist es aber, dieses Oel in Eiswasser zu giefsen und in einem kalten Raume damit durchzuschütteln. Die Masse erstarrt dann bald krystallinisch und kann auf Thontellern abgepreßt werden. Das krystallinische Product wird schliesslich in einem Kolben auf dem Wasserbad geschmolzen, mit Aetzkali vollständig entwässert und dann unter gewöhnlichem Druck destillirt.

Der neue Alkohol bildet sich aus seinem Keton quantitativ, auch wenn man viel gröfsere als die oben angegebenen Mengen Fenchon auf einmal in Arbeit nimmt. Unter entsprechender Vermehrung des für die Reduction nothwendigen Natriums, sind bis 150 g auf einmal mit bestem Erfolg verarbeitet worden.

Der Fenchylalkohol bildet eine prachtvoll aussehende, bei 40 bis 41° schmelzende weiße Krystallmasse. Beim Schmelzen größerer Parthien vernimmt man ein eigenthümliches knistern-des Geräusch. Das einmal geschmolzene Product bleibt ziemlich lange flüssig, erstarrt aber schließlic von selbst vollständig wieder.

Das spec. Gewicht des geschmolzenen Alkohols wurde bei 50° zu 0,933 ermittelt. Der Siedepunkt liegt constant bei 201°.

Die Dämpfe des Alkohols besitzen einen entfernt an Borneol erinnernden, aber sehr durchdringenden und belästigenden Geruch. In Wasser ist er unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Petroleumäther, Essigäther. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig.

Additionsproducte mit Brom und den Halogenwasserstoffsäuren, wie ich solche für das Borneol *) beschrieben habe, konnten vom Fenchylalkohol nicht dargestellt werden.

Ueber die Zusammensetzung geben die folgenden Analysen Rechenschaft :

1. 0,1791 g gaben 0,5134 CO₂ und 0,1854 H₂O.
2. 0,5142 g „ 1,4706 CO₂ „ 0,5338 H₂O.
3. 0,1144 g „ 0,3256 CO₂ „ 0,1196 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden		
	C ₁₀ H ₁₈ O	1.	2.	3.
C	77,90	78,18	77,99	77,62
H	11,71	11,52	11,56	11,64.

Das optische Verhalten geht aus folgender Bestimmung hervor :

$$\begin{aligned}
 l &= 2 \text{ dm}; \quad s = 2,322; \quad L (\text{Alkohol}) = 15,6665 \\
 p &= 12,91; \quad d = 0,812; \quad t = 19^\circ \\
 \alpha &= -2,17^\circ; \quad [\alpha]_D = -10,35^\circ.
 \end{aligned}$$

*) Diese Annalen **236**, 225.

Das Alkohol ist also *linksdrehend* und es hat bei dem Uebergang von dem Keton in den Alkohol eine Umkehr der Drehungsrichtung stattgefunden.

Schon oben ist erwähnt worden, dafs durch Oxydationsmittel der Fenchylalkohol leicht in Fenchon zurückverwandelt werden kann. Am besten eignet sich dazu concentrirte Salpetersäure.

30 g Fenchylalkohol wurden in einem geräumigen Kolben am Rückfluskühler mit der dreifachen Menge concentrirter Salpetersäure erwärmt und nach Beendigung der alsbald eintretenden Reaction das rückgebildete Fenchon mit Wasserdampf abgetrieben, gewaschen, getrocknet und destillirt. Die physikalischen Eigenschaften des so gewonnenen Präparats deckten sich vollständig mit denen, welche das im Fenchelöl enthaltene Product zeigte, namentlich stimmte, wie schon oben mitgetheilt worden ist, Richtung und Stärke der Drehung vollkommen überein, sodafs also bei der Oxydation des Alkohols der Drehungswechsel wieder eintritt.

Ich habe früher schon Gelegenheit gehabt darauf hinzuweisen*), wie auffallend verschieden sich chemisch nahe verwandte, optisch active Verbindungen bezüglich der Inversionsfähigkeit verhalten können (Sylvestren und Limonen) und wie bemerkenswerth es ist, dafs die optisch activen Componenten manchmal keinerlei sonstige Verschiedenheiten im physikalischen Verhalten gegenüber den zugehörigen inactiven Verbindungen zeigen (Pinenderivate), während in anderen Fällen die wesentlichsten Unterschiede hervortreten (Limonen- und Dipentenverbindungen, Weinsäuren und Traubensäure).

Im Fenchon lernen wir nun wiederum eine Verbindung kennen, die als solche unter dem Einflufs auch der energischst

*) Diese Annalen **246**, 225; **230**, 233; **252**, 155.

wirkenden Agentien (concentrirte Salpetersäure) die einmal bestehende Richtung der Activität beibehält.

Aber noch andere Verhältnisse sind es, welche die Aufmerksamkeit in hohem Grade fesseln. Die so außerordentlich werthvollen Arbeiten Beckmann's haben uns mit der Thatsache bekannt gemacht, dafs beim Uebergang von Linksmenthon in Menthonoxim eine Zunahme der Activität erfolgt (für Menthon $[\alpha]_D = -28^\circ$, für Menthonoxim $[\alpha]_D = -42^\circ$ *), dafs aber beim Rechtscampher **) und beim Pulegon ***) der Uebergang in das Oxim mit einem Wechsel in der Drehung verknüpft ist (für Rechtscampher $[\alpha]_D = +44^\circ$, für Campheroxim $[\alpha]_D = -44^\circ$).

Ich stelle nun die bezüglich der Fenchenderivate gemachten Beobachtungen zusammen :

	$[\alpha]_D$
Fenchon $C_{10}H_{16}O$	+ 71,97°
Oxim $C_{10}H_{16}NOH$	+ 65,94°
Nitril $C_{10}H_{16}N$	+ 43,31°
Alkohol $C_{10}H_{17}OH$	- 10,35°
Amin $C_{10}H_{17}NH_2$	- 24,63°

Man sieht, dafs entgegengesetzt den für den isomeren Campher gemachten Erfahrungen, der Uebergang in das Oxim ohne irgend erhebliche Aenderung bezüglich der Activität sich vollzogen hat, dafs hingegen durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an das Carbonyl (Uebergang von Fenchon in Fenchylalkohol) die + Drehung in - Drehung umgeschlagen ist, während z. B. Menthol und Menthon in derselben Richtung drehen †).

Interessant sind auch die zwischen Alkohol und Amin

*) Diese Annalen **250**, 329, 331.

) Daselbst **250, 352, 355.

***) Daselbst **262**, 34.

†) Daselbst **250**, 327.

hervortretenden Beziehungen, da ein derartiger Vergleich zwischen Base und Alkohol in Hinsicht auf die Intensität der Drehung bisher wohl noch kaum vorliegt.

Fenchylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$.

Um diese Verbindung herzustellen wurde ganz ähnlich verfahren, wie es für die Darstellung von Bornylchlorid früher angegeben worden ist *).

Je 45 g Fenchylalkohol wurden in 80 g leicht siedendem, trocknen Petroläther gelöst und nach und nach 60 g Phosphorpentachlorid in die Lösung eingetragen. Es findet eine sehr lebhafte Reaction statt, nach deren Beendigung die Flüssigkeit von den kleinen Mengen nicht verbrauchten Chlorphosphors abgegossen und durch Destillation aus dem Wasserbad im Vacuum vom Petroläther und Phosphoroxychlorid möglichst befreit wird. Da sich bald herausstellte, dafs das Fenchylchlorid nicht wie das Bornylchlorid fest, sondern flüssig ist, die dort gegebene Möglichkeit durch Krystallisation zu reinigen also fortfällt, wurde gesucht das Chlorid durch Destillation mit Wasserdämpfen von den anhaftenden Phosphorverbindungen vollkommen zu befreien. In der That ist das Chlorid mit Wasserdämpfen gut flüchtig. Das Uebergegangene wurde nun mit Calciumchlorid getrocknet und im luftverdünnten Raum fractionirt. Die Hauptmenge der Flüssigkeit ging bei 14 mm Druck zwischen 84 und 86° über. Die Analyse dieser Fraction ergab :

1. 0,4576 g gaben 0,3248 AgCl.
2. 0,4145 g „ 0,2910 AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$	Gefunden	
		1.	2.
Cl	20,55	17,55	17,32.

*) Diese Annalen **230**, 231.

Wie nicht anders erwartet werden konnte, ist das auf die angegebene Weise bereitete Chlorid nicht chemisch rein, sondern hat bei der Destillation mit Wasserdampf und der Destillation für sich eine theilweise Zersetzung erlitten. Für die weitere Verarbeitung und um das allgemeine Verhalten des Körpers kennen zu lernen, genügte das auf die beschriebene Weise gewonnene Präparat, dem beiläufig das spec. Gewicht = 0,9830 bei 21° zukam, aber vollkommen. Bei Darstellung größerer Mengen des Chlorids wurde übrigens die Behandlung des Alkohols mit Phosphorpentachlorid nicht in einer Lösung von Petroläther, sondern in Chloroformlösung vorgenommen.

Fenchen, $C_{10}H_{16}$.

Es liefs sich erwarten, dafs das Fenchylchlorid sich dem Bornylchlorid ganz analog verhalten und durch Salzsäureentziehung in einen Kohlenwasserstoff würde überführen lassen. Um diese Reaction zu verwirklichen, wurden gleiche Gewichtstheile Chlorid und Anilin am Rückfluskühler auf freiem Feuer erhitzt. Es tritt bald eine ziemlich heftige Reaction unter Bildung von Anilinchlorhydrat ein. Nach beendeter Umsetzung wurde die erkaltete Masse mit dem gleichen Volum Eisessig versetzt und dann ein Dampfstrom durch dieselbe hindurchgeleitet. Es ging sofort ein leichtflüchtiges Oel über. Nachdem die leichtflüchtigen Antheile, die, wie gleich gezeigt werden soll, aus dem gesuchten Kohlenwasserstoff bestanden *), abdestillirt waren, wurde die Operation unterbrochen. Im Destillationsrückstand blieb ein dickes Oel, das nach dem Erkalten zum gröfsten Theil erstarrte.

Dies Product wurde abgeprefst und mehrmals aus Alko-

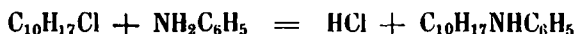
*) Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht auch, wenn man Fenchylalkohol mit Kaliumdisulfat erwärmt.

hol umkrystallisirt. So wurden grofse, nadelförmig ausgebildete, ganz farblose Krystalle erhalten, die bei 93 bis 94° schmolzen und sich als stickstoffhaltig erwiesen.

1. 0,1812 g gaben 0,5564 CO₂ und 0,1640 H₂O.
2. 0,1367 g „ 0,4196 CO₂ „ 0,1268 H₂O.

	Berechnet für C ₁₆ H ₂₃ N	Gefunden	
		1.	2.
C	83,81	83,74	83,71
H	10,06	10,07	10,31
N	6,13	—	—

Es scheint sich also bei der Reaction ein Phenylfenchylamin nach der Gleichung



als Nebenproduct gebildet zu haben, das in dem bei 94° schmelzenden Körper vorliegt. Mit dieser Auffassung stimmt auch das Verhalten der Verbindung.

Das Hauptproduct der Reaction zwischen Fenchylchlorid und Anilin ist aber der mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Kohlenwasserstoff. Dieser wurde vom Wasser getrennt und nach dem Trocknen mit festem Kali bei gewöhnlichem Druck destillirt.

Die Hauptfraction ging zwischen 158° und 160° über und wurde analysirt.

- 0,1347 g gaben 0,4341 CO₂ und 0,1464 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₆	Gefunden
H	11,79	12,10.

Der Kohlenwasserstoff hat also die Formel eines Terpens. Optisch erwies er sich als inactiv, der Brechungsexponent wurde gefunden : $n_D = 1,46900$ bei 20°, das spec. Gewicht betrug = 0,864 bei 20°.

Der Geruch ist dem des Camphens sehr ähnlich. Bei niederer Temperatur wurde die Verbindung nicht fest.

Die physikalischen Eigenschaften, namentlich auch das hohe spezifische Gewicht stellen das „Fenchen“, wie die Verbindung genannt werden soll, neben das Camphen. Darauf, daß die Verbindung eine Aethylenbindung enthält, deutet schon der Brechungsexponent, denn aus den mitgetheilten Daten ergibt sich Mol. Refr. = 43,84 (berechnet für $C_{10}H_{16} = 43,54$).

Bewiesen wird das Vorhandensein einer doppelten Kohlenstoffbindung im Fenchen durch sein Verhalten gegen Brom; der mit dem doppelten Gewicht Eisessig verdünnte Kohlenwasserstoff nahm reichlich Brom unter Entfärbung auf. Das entstandene Product wurde durch Zusatz von Wasser gefällt und dann mit Wasserdampf destillirt. Es ging ein schweres Oel über, daß nach dem Trocknen mit Calciumchlorid direct analysirt wurde, da der Versuch, es durch Destillation im Vacuum weiter zu reinigen, an der Zersetzlichkeit der Verbindung scheiterte.

0,6512 g gaben 0,7106 AgBr = 46,41 pC. Br.

0,5820 g „ 0,5834 AgBr = 46,66 pC. Br.

Für ein Dibromid $C_{10}H_{16}Br_2$ berechnen sich 54,03 pC. Brom. Es lag also augenscheinlich ein noch unreines Dibromid vor.

Von den anderen Terpenen unterscheidet sich das Fenchen durch seine verhältnißmäÙig groÙe Beständigkeit gegen starke Salpetersäure, welche erst beim Erwärmen lebhaft darauf einwirkt. Dagegen wird es von Kaliumpermanganat ziemlich leicht angegriffen.

Um die bei der Oxydation entstehenden Producte kennen zu lernen, wurde folgendermaßen verfahren.

60 cbcm zwischen 157 und 163° destillirendes Fenchen wurden mit einer Auflösung von 120 g Kaliumpermanganat in 1600 g Wasser durchgeschüttelt. Das Kaliumpermanganat war bald vollständig verbraucht, während noch etwa 25 cbcm des Kohlenwasserstoffs durch Destillation mit Wasserdampf

unverändert wieder gewonnen wurden. Die wiedergewonnene Kohlenwasserstoffmenge wurde dann mit einer neuen Kaliumpermanganatlösung oxydirt (was beiläufig nun etwas längere Zeit in Anspruch nahm) und die vereinigten Oxydationsproducte genau in derselben Weise weiter verarbeitet, wie es oben für das Fenchon angegeben worden ist.

Aus den als Oxydationsproduct erhaltenen, in Alkohol löslichen Kalisalzen fällte verdünnte Schwefelsäure eine organische Säure als ein langsam erstarrendes Oel aus. Zur Reinigung wurde diese Säure mit Aether aufgenommen und in die ätherische Lösung Ammoniakgas eingeleitet. Es fiel ein Ammoniaksalz aus, das durch Absaugen auf Thontellern sehr leicht von anhaftenden Verunreinigungen befreit werden konnte. Aus einer Lösung des schneeweissen Ammoniaksalzes in Wasser fällte Mineralsäure eine sehr schnell erstarrende Säure aus, die schliesslich noch aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt bei 137 bis 138°. Die Analysen der freien Säure führten zu folgenden Werthen :

1. 0,1656 g gaben 0,3982 CO₂ und 0,1344 H₂O.
2. 0,1442 " " 0,3434 " " 0,1142 "

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₆ O ₂	Gefunden	
		1.	2.
C	65,22	65,56	64,95
H	8,71	9,03	8,80.

Das aus dem Ammoniaksalz der Säure gefällte schwer lösliche Silbersalz ergab :

1. 0,1024 g gaben 0,1558 CO₂ und 0,0488 H₂O und 0,0388 Ag.
2. 0,1258 " " 0,1902 " " 0,0606 " " 0,0468 "
3. 0,1129 " " 0,0421 Ag.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₅ O ₂ Ag	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	41,23	41,50	41,23	—
H	5,16	5,29	5,36	—
Ag	37,10	37,89	37,20	37,28.

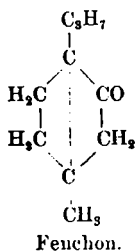
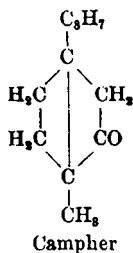
Nach diesen Analysen scheint es, als wenn die bei der Oxydation des Fenchens entstehende Säure eine einbasische Oxyssäure der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ wäre. Eine nähere Untersuchung derselben muß aber vorbehalten bleiben.

Theoretische Schlußfolgerungen.

Die vorstehende Untersuchung enthält zahlreiche neue Beweise für die große Verwandtschaft, welche zwischen *Campher* und *Fenchon* im gesammten chemischen Verhalten besteht. Alle anderen bekannten mit *Campher* isomeren Verbindungen, wie z. B. das *Pinol*, das *Pulegon* — von den unzweifelhaft der Fettreihe angehörenden Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ braucht hier natürlich gar nicht die Rede zu sein — weichen in ihrem allgemeinen Verhalten vom *Campher* so erheblich ab, daß nicht daran gedacht werden kann, es möchte ihnen eine ähnliche Constitution zukommen. Dagegen lassen sich mit dem *Fenchon* alle Umwandlungen bewerkstelligen, welche für den *Campher* charakteristisch sind und auch hinsichtlich hervorstechender physikalischer Eigenschaften zeigen einzelne Glieder der beiden Verbindungsreihen eine ganz überraschende Uebereinstimmung. Nur haben viele der *Fenchon*reihe angehörigen Substanzen eine etwas geringere Neigung in den festen Aggregatzustand überzugehen. *Campher* schmilzt bei 175° , *Fenchon* bei 6° , *Borneol* bei 206° , *Fenchylalkohol* bei 40° , *Bornylchlorid* ist fest, *Fenchylchlorid* ist flüssig, ähnlich unterscheidet sich *Campher* von *Fenchon* u. s. f.

Die bestehenden Analogien fallen so sehr in die Augen, daß ich schon gelegentlich der ersten Mittheilung über den Gegenstand die Ansicht ausgesprochen habe, es möchten *Campher* und *Fenchon* ganz nah verwandte, stellungsisomere Verbindungen sein. Wenn man für den *Campher* nun die *Bredt'sche* Formel acceptirt, lag es am nächsten anzunehmen, daß *Campher* und *Fenchon* sich durch die verschiedene Stel-

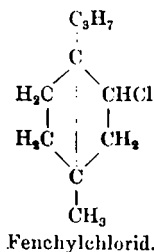
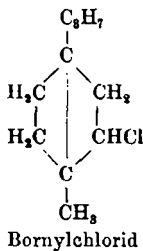
lung der Carbonylgruppe unterschieden, im Sinn der folgenden Formelbilder :



Die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen beweisen nun, dafs eine derartige Beziehung, wie sie in den vorstehenden Formeln Ausdruck findet, zwischen Campher und Fenchon sicher *nicht* existirt. Dagegen spricht schon, dafs Fenchon bei der Oxydation nicht Camphersäure liefert.

Der positive Beweis dafür, dafs die vorstehenden Formeln die Beziehungen beider Verbindungen nicht richtig wiedergeben, wird aber durch die Beobachtung geliefert, dafs Fenchylchlorid, durch Entziehung von ClH , beziehungsweise Fenchylalkohol durch Entziehung von H_2O , nicht in Camphen, sondern in einen mit dem Camphen isomeren Kohlenwasserstoff, das Fenchon, übergehen.

Auf Grundlage der obigen Symbole müfste man nämlich Bornylchlorid und Fenchylchlorid schreiben :

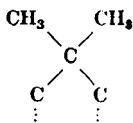


Sei es nun, dafs diese Verbindungen ihr Chlor mit Wasserstoff verlieren, der an dem benachbarten Kohlenstoffatom steht, oder sei es, dafs das Chlor sich Wasserstoff von einem

der in *para*-Stellung befindlichen Kohlenstoffatome nimmt : in *beiden* Fällen entstehen *identische* Kohlenwasserstoffe.

Gegen diese Beweisführung könnte man einwenden, im Fenchon sei vielleicht eine Propyl-, im Campher eine Isopropyl-Gruppe enthalten, und darauf könnten die abweichenden Eigenschaften beider Verbindungen zurückzuführen sein. Bei der Leichtigkeit, mit der Propyl- und Isopropyl in einander übergehen, ist daran aber nicht zu denken. Zudem würde diese Annahme bedingen, daß bei der Oxydation des Fenchons eine der Camphersäure isomere Säure entstehen müßte, was nicht zutrifft. Auch die Annahme ist unzulässig, daß die im Fenchon vorhandene Carbonylgruppe in einer Seitenkette stände, also etwa die Ketongruppe COCH_3 darin enthalten sei. Das ganze Verhalten des Fenchons widerspricht dem, namentlich auch seine Unfähigkeit sich mit Natriumdisulfit oder mit Phenylhydrazin zu verbinden,

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß in dem völlig gesättigten Fenchon eine ringförmige Verknüpfung von Kohlenstoffatomen vorhanden ist, daß eines der in dem Ring stehenden Kohlenstoffatome ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom trägt, und daß außerdem höchst wahrscheinlich eine Diagonalbindung zwischen den ringförmig verknüpften Atomen vorliegt. Diesen Anforderungen würde die Bredt'sche Campherformel ja nun entsprechen. Wenn eine Bindung, wie diese Formel sie ausdrückt, aber wirklich dem Campher und dem Fenchon zu Grunde liegt, muß unbedingt angenommen werden, daß die Vertheilung der *Seitenketten* im Fenchon eine ganz andere ist. Seine Ueberführbarkeit in Dimethylmalonsäure hat zur Voraussetzung die Atomgruppierung :



Der Nachweis von Essigsäure unter den Oxydationsproducten spricht ferner für das Vorhandensein einer weiteren Gruppe C-CH₃. Etwas Näheres läßt sich noch nicht angeben. Die Aufklärung der Constitution einerseits der aus dem *Fenchon* durch Oxydation erhaltenen, andererseits der aus dem Fenchonitril dargestellten Säure wird hoffentlich über die Vertheilung der Bindungen im Fenchon weiteres Licht verbreiten und damit auch die Lösung des Problems gestatten, wie die Beziehungen des Fenchons zum Campher zu denken sind und ob die Bredt'sche Campherformel denselben Rechnung zu tragen geeignet ist oder nicht.

Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Imide zweibasischer Säuren.

I. A b h a n d l u n g.

Ueber Dichlormaleinanilchlorid;

von *Richard Anschütz* und *Charles Beavis*.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Ueber das Verhalten von Imiden zweibasischer Säuren gegen Phosphorpentachlorid liegen bereits von verschiedenen Seiten Angaben vor. Ich erinnere nur an die Versuche, die *Bernthsen* und *Buch* *), sowie *Ciamician* und *Silber* **) mit dem Succinimid, *Kauder* ***) mit dem Succinil anstellten. Bei meinen Untersuchungen über Säureanile sah ich mich veranlaßt, diese Reaction wieder aufzugreifen.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1047.

) Dasselbst **17, 554.

***) Journ. f. prakt. Chemie N. F. **31**, 17.