

Anders ist es allerdings, wenn man die Axe c des Rutil gleich 1 setzen und die Länge von a berechnen will. Da habe ich einen Fehler gemacht, den aber Hr. Muthmann nicht gefunden hat. Es ist nämlich dann:

$$a^2 = n \cdot KV, \text{ also } a = \sqrt{n} \cdot \sqrt{KV},$$

und da die Wurzel aus einer rationalen Zahl nicht selbst rational zu sein braucht, darf hier n nicht gleich 1 gesetzt werden.

Diesen Fehler, der übrigens an dem Endresultat meiner Betrachtungen über den Phosphor und das Arsen nichts Wesentliches ändert, werde ich bei einer anderen, bereits begonnenen Arbeit über den gleichen Gegenstand im Laufe des nächsten Winters aus den früher gegebenen Tabellen ausmerzen.

Diese Ausführungen dürften wohl zur Genüge die Haltlosigkeit der Vorwürfe des Hrn. Muthmann darthun und mich der Mühe erheben, die mir zgedachten, höchst befremdlichen Unterstellungen bezüglich der Rechnungsweise, der »Abkürzung der Zahlen ohne Grund« und »des Verschwindens des Factors n « im Einzelnen zurückzuweisen. Bedauerlich ist nur die Eilfertigkeit, mit der Hr. Muthmann mich missverstanden, und die Form, in welcher er dieses Missverständniss zum Ausdruck gebracht hat.

Jena, Juli 1900.

364. Hans Czerny: Ueber Fenchon.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem Berliner I. Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 26. Juli.)

Bei seinen eingehenden Untersuchungen, welche Wallach (Ann. d. Chem. 259, 324), der Entdecker des Fenchons, über diese Verbindung ausgeführt hat, betonte er wiederholt die grosse Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften mit denen des Camphers:

So giebt Fenchon ein Oxim, das wie Campheroxim durch verdünnte Säuren in ein Nitril verwandelt wird. Durch Verseifung des Nitrils entsteht die der Campholensäure völlig entsprechende Fencholensäure.

Campher lässt sich zu Borneol reduciren und dieses kann in Bornylchlorid und Camphen übergeführt werden. Fenchon giebt Fenchylalkohol, Fenchylchlorid und Fenchen.

Campher giebt mit Phosphorsäureanhydrid Cymol. Fenchon giebt Metacymol.

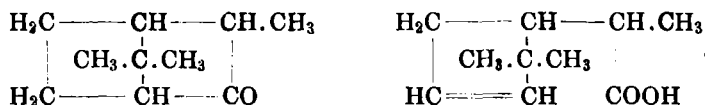
Diese grosse Aehnlichkeit liess es mir wünschenswerth erscheinen, zu untersuchen, ob sich die nahen Beziehungen zwischen Fenchon und Campher auch auf die Halogenderivate erstrecken.

Bezüglich der Einwirkung von Brom auf Fenchon erwähnt Wallach (Ann. d. Chem. 263, 132) nur, dass bei starker Abkühlung eines Gemenges von Brom und Fenchon ein loses Additionsproduct entsteht und bei längerem Stehen, sowie namentlich beim Erwärmen, das Brom substituierend einwirkt. Eine nähere Untersuchung dieser Substitutionsproducte wurde nicht ausgeführt.

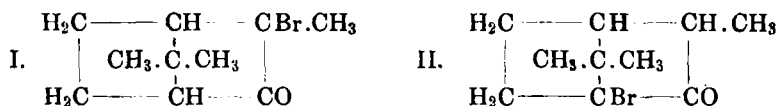
Fenchon wird durch Brom weniger leicht angegriffen als Campher; während Letzterer schon bei gelindem Erwärmen mit Brom unter Bildung von Monobrom- und α -Dibrom-Campher reagirt, bildet Fenchon unter dieser Bedingung nur das schon von Wallach beobachtete lose Additionsproduct, wenn man nach dem Erwärmen wieder abkühlt. Selbst bei längerem energischem Erhitzen mit Brom werden nur in schlechter Ausbeute bromirte Producte erhalten. Dagegen entsteht durch Einwirkung von Brom unter Druck bei 100°, neben einigen höher bromirten Producten, als Hauptproduct ein Monobromfenchon, $C_{10}H_{15}BrO$, als ein dickes Oel.

Dieses Monobromfenchon ist bemerkenswerth durch sein Verhalten gegen alkoholisches Kali. Digerirt man mit diesem Agens, so entsteht in guter Ausbeute als Hauptproduct Fencholensäure.

Nach der Anschauung Wallach's (Ann. d. Chem. 300, 319) haben Fenchon und Fencholensäure folgende Constitution:

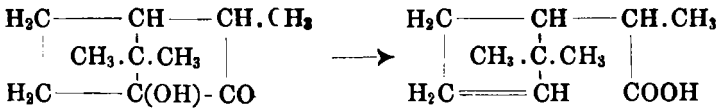


Durch diese Auffassung lässt sich auch die Entstehung der Fencholensäure aus Bromfenchon gut erklären. Es leuchtet ein, dass das Bromatom die Ursache ist, dass im Bromfenchon durch Einwirkung von alkoholischem Kali sich der eine der beiden Ringe öffnet. Das Halogen befindet sich daher jedenfalls an einem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom. Von den beiden Möglichkeiten:

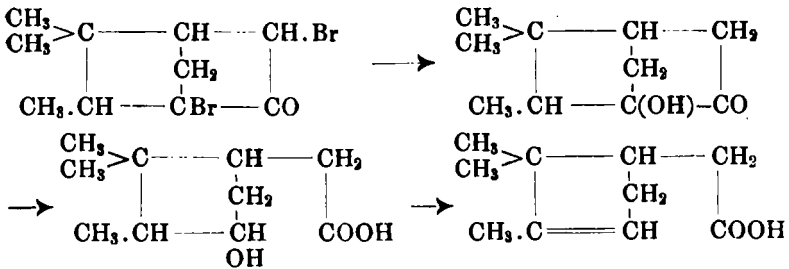


ist I. auszuschliessen, da hiernach die Bildung von Fencholensäure nicht verständlich wäre. II. ist daher als der richtige Ausdruck für die Constitution des Bromfenchons zu betrachten. Die Entstehung der Fencholensäure ist dann so zu verstehen, dass sich durch Austausch

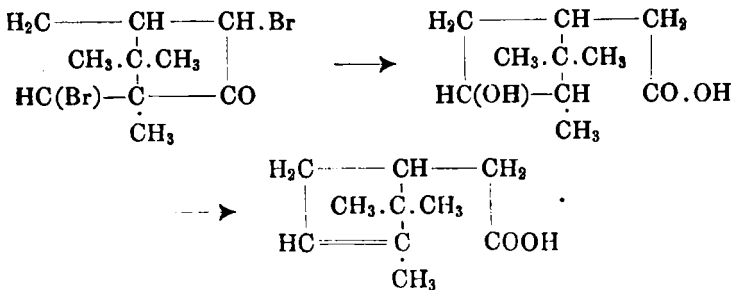
von Brom gegen Hydroxyl als Zwischenproduct ein unbeständiges Oxyfenchon bildet, das sich sofort zur Fencholensäure umlagert:



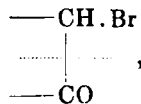
Diese Reaction ist von grossem Interesse, da auch sie wieder die nahe Verwandtschaft des Fenchons mit dem Campher zeigt. Wie schon Kachler und Spitzer (Monatsb. f. Chem. 3, 216; 4, 643) beobachteten, lässt sich β -Dibromcampher durch Kochen mit Natriumamalgam in Alkohol in Dihydrocampholenlacton und α -Campholensäure überführen, welchen Vorgang Tiemann (diese Berichte 29, 3011) wie folgt interpretirte:



Dieser Anschauung gegenüber vertritt Bredt (Verh. d. Ges. deutscher Naturforscher und Aerzte 1897, II. Theil, 1. Hälfte, S. 249) folgende Auffassung:

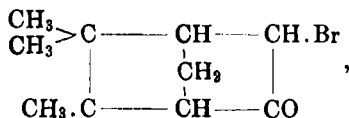


Nach Bredt's Annahme müsste doch viel mehr Neigung vorhanden sein, dass der Ring sich an folgender Stelle öffnet,



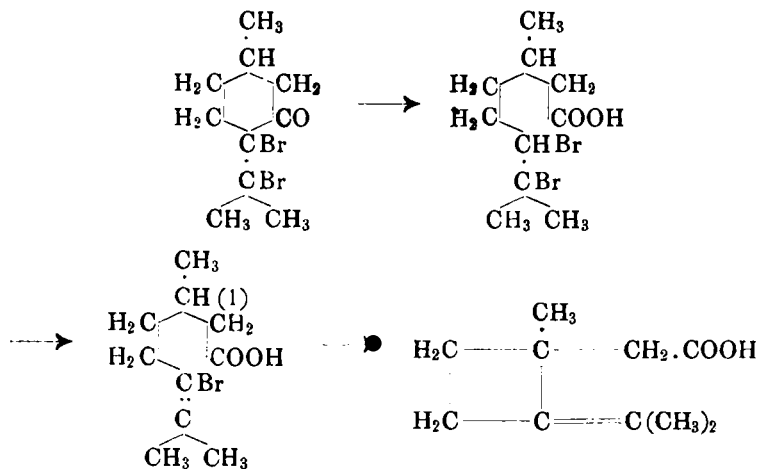
da das der Carbonylgruppe benachbarte Bromatom doch jedenfalls von stärkerem Einfluss auf dieselbe ist wie das entferntere. Dem ent-

sprechen jedoch nicht die Thatsachen. Wie ich mich durch besondere Versuche überzeugte, entstehen durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Monobromcampher,



keine Säuren. Bei langem, energischem Kochen verharzt derselbe zum Theil, ein anderer Theil bleibt unverändert oder wird zu Campher reducirt. Dieses Verhalten spricht doch sehr zu Gunsten der Tiemann'schen Auffassung.

Eine ähnliche Ringaufspaltung beobachtete Wallach (Ann. d. Chem. 289, 358) bei dem Pulegondibromid, das mit Natriummethylat unter Aufspaltung des Ringes Pulegensäure giebt. Nach Wallach's Auffassung wird durch das Alkali zunächst der Ring im Pulegondibromid aufgespalten, worauf das in der Isopropylgruppe befindliche Bromatom mit dem benachbarten alleinstehenden Wasserstoffatom austritt; das nunmehr tertiär gebundene zweite Bromatom tritt mit dem an C₁ befindlichen tertiären Wasserstoffatom als Bromwasserstoff aus unter Bildung von Pulegensäure:



Alle diese Ringöffnungen bei Bromfenchon, β -Dibromcampher und Pulegondibromid haben das Gemeinsame, dass in dem ursprünglichen Ring der Carbonylgruppe ein tertiäres Bromatom benachbart ist. Es scheint daher das Gesetz zu herrschen, dass »diejenigen cyclischen Ketone der Camphergruppe, welche ein der Carbonylgruppe benachbartes tertiäres Bromatom besitzen, durch Einwirkung von alkoholischem Kali, bezw. Natriumalko-

holat den Ring öffnen, unter Bildung von ungesättigten Säuren, und zwar tritt diese Ringöffnung zwischen der Carbonylgruppe und dem das Halogen tragenden Kohlenstoffatom ein.^c

Bromfenchon, $C_{10}H_{15}BrO$.

Wie schon erwähnt, lässt sich Fenchon unter gewöhnlichem Druck nur schlecht bromiren. Wendet man Halogenüberträger an, so entstehen unter Substitution des Sauerstoffes hochbromirte Producte. Die beste Ausbeute wurde bis jetzt auf folgendem Wege erzielt: Je 10 g reines Fenchon (von Schimmel & Co. in Leipzig bezogen) werden mit je 20 g Brom im Einschmelzrohr 20 Stunden auf dem Wasserbadschiessofen erhitzt. In den Röhren herrscht beim Oeffnen starker Druck, und es entweichen grosse Mengen Bromwasserstoff. Man öffnet die Röhren am besten unter einem gut ziehenden Abzuge durch Abschmelzen der ausgezogenen Spitzen in einer Flamme und lässt den Inhalt in ein Becherglas spritzen. Der Rest wird mit Aether ausgespült und das ganze, in Aether gelöste Product zur Entfernung von Bromwasserstoff mit verdünntem Ammoniak tüchtig geschüttelt. Dabei scheiden sich harzige Producte aus, von denen abfiltrirt wird. Die ätherische Lösung wird sodann getrocknet, eingedunstet und der Rückstand fractionirt¹⁾. Bei der ersten Fractionirung tritt starke Zersetzung und Bromwasserstoffentwicklung ein. Es wurden so aus 40 g Fenchon folgende Fractionen erhalten.

- 18 mm I. 85—120° 12 g unverändertes Fenchon.
- » II. 125—140° 25 g Bromfenchon.
- » III. 140—200° 8 g höher gebromte Producte.

Aus Fraction II wurde nach mehrmals wiederholter Destillation reines Bromfenchon vom Sdp. 131—134° und 18 mm als ein farbloses Oel erhalten, das schwach campherähnlich roch.

0.1679 g Sbst.: 0.3173 g CO_2 , 0.0974 g H_2O . — 0.3129 g Sbst.: 0.2547 g AgBr.

$C_{10}H_{15}BrO$. Ber. C 51.95, H 6.49, Br 34.63.

Gef. » 51.53, » 6.44, » 34.63.

Spec. Gewicht bei 12° 1.348.

Brechungsindex n_D 1.51013.

Dreht im 10 cm-Rohr 11.6° nach rechts.

Die Verbindung ist mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig, giebt weder ein Oxim, noch ein Semicarbazon. Das Halogen ist ziemlich fest gebunden. Selbst durch 5-stündiges Erhitzen mit frisch gefälltem Silberoxyd in Acetonlösung unter Druck auf 130—140° wird

¹⁾ Sämmtliche, in dieser Arbeit erwähnten Vacuum-Destillationen wurden im Wasserstoffstrom ausgeführt.

die Verbindung nicht angegriffen. Kocht man 6—7 Stdn. mit Zinkstaub und Eisessig, so wird Fenchon regenerirt, das durch sein Oxim charakterisirt wurde. In dem Bromfenchon ist also noch das unveränderte Kohlenstoffskelett des Fenchons enthalten.

Bemerkenswerth ist das schon erwähnte Verhalten gegen alkoholisches Kali:

Fencholensäure, $C_{10}H_{16}O_2$, aus Bromfenchon.

75 g rohes Bromfenchon (Sdp. 129—139° bei 18 mm) wurden in etwa 20 ccm Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt und ein ziemlich grosser Ueberschuss einer concentrirten, heissen Lösung von alkoholischem Kali schnell zugegeben. Als bald begann eine Abscheidung von Bromkalium. Zur Vollendung der Reaction wurde unter häufigem Umschütteln eine Stunde auf lebhaft siedendem Wasserbade digerirt. Sodann wurde stark mit Wasser verdünnt und die alkalienlöslichen Producte mit Aether extrahirt. Dieser Theil des Reactionsproductes besteht aus unverändertem Bromfenchon, zurückgebildetem Fenchon und einer geringen Menge einer ungesättigten Verbindung, die ich noch nicht rein erhalten konnte. Die alkalische Lösung wurde vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei eine grosse Menge einer öligen Säure ausfiel, ausgeäthert und der Extract zur Reinigung mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wurde ausgeäthert, getrocknet und nach Abdestilliren des Aethers im Vacuum übergesotten. Schon bei der ersten Destillation wurden 35 g einer reinen Säure vom Sdp. 151—153° (18 mm) erhalten.

0.1690 g Sbst.: 0.4412 g CO_2 , 0.1400 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.42, H 9.52.

Gef. » 71.19, » 9.20.

Diese Säure ist identisch mit der Säure $C_{10}H_{16}O_2$, welche Wallach (Ann. d. Chem. 259, 330; 269, 334) durch Verseifung des aus Fenchonoxim mit Schwefelsäure entstehenden Nitrils erhielt und die er Fencholensäure nannte. Ich lasse zum Vergleich die von Wallach und von mir beobachteten Constanten folgen:

	Wallach:
Brechungscoefficient n_D	1.4734 1.4768.
spec. Gewicht (22°)	1.008 1.0045 (16°).

Die Säure krystallisirt in flüssiger Luft, zerfliesst jedoch wieder selbst in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz, entfärbt Permanganatlösung und giebt ein Silbersalz. Durch Einleiten von Ammoniak in ihre trockne, ätherische Lösung wird das Ammoniumsalz erhalten, welches durch Erhitzen unter Druck das von Wallach beschriebene Amid vom Schmp. 113—114° giebt. Durch Einwirkung starker Salzsäure entsteht mit Leichtigkeit das ebenfalls von Wallach beschriebene Hydrochlorid vom Schmp. 97—98°.

Fencholensäure löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure. Lässt man diese Lösung einige Minuten stehen und giesst auf Eis, so fällt quantitativ eine krystallisirte Verbindung aus, die, aus Ligroin umkrystallisirt, fettglänzende Blättchen vom Schmp. 77° bildet.

0.1468 g Sbst.: 0.3822 g CO_2 , 0.1288 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 71.42, H 9.52.

Gef. » 70.99, » 9.75.

Diese isomere Verbindung hat dieselbe Bruttoformel wie die Fencholensäure. Ich vermuthete zuerst, dass die kürzlich von G. B. Cockburn (Journ. Chem. Soc. 75, 501) beschriebene β -Fencholensäure entstanden sei. Es liegt jedoch keine Säure mehr vor, da diese neue Verbindung weder durch Sodalösung, noch durch heisse Natronlauge gelöst wird. Permanganatlösung wird nicht mehr entfärbt. Ob durch die Einwirkung der Schwefelsäure etwa ein schwer aufspaltbares Lacton entstanden ist, muss noch eine eingehendere Untersuchung zeigen.

Bei der Beschreibung der Fencholensäure hebt Wallach (loc. cit.) die ausserordentlich schwierige Verseifbarkeit des Fencholennitrils und die dadurch bedingte Kostbarkeit der Fencholensäure hervor. Durch die im Obigen beschriebene Reactionsfolge ist diese interessante Säure verhältnissmässig leicht in grösseren Mengen erhältlich geworden.

Tribromfenchon, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Br}_3$.

100 g Fenchon werden in 90 g Phosphortrichlorid gelöst und allmählich 250 g Brom tropfenweise hinzugefügt. Dabei tritt Temperaturerhöhung und stürmische Bromwasserstoffentwicklung ein. Man regulirt die Bromzufuhr so, dass die Temperatur $30-40^{\circ}$ beträgt. Dauer der Operation 4—5 Stdn. Nachdem alles Brom zugegeben, wird noch so lange gelinde auf dem Wasserbade digerirt, bis die Bromwasserstoffentwicklung stark nachgelassen hat. Dann giesst man das Reactionsproduct auf Eis und macht nach Zersetzung der Halogenphosphor-Verbindungen schwach alkalisch. Das ausgeschiedene hellbraune Oel wird mit Aether aufgenommen, getrocknet und fractionirt, wobei folgende Fractionen erhalten werden:

- I. 20 mm: $80-120^{\circ}$ 11 g,
- II. » $120-150^{\circ}$ 9 »,
- III. » $172-200^{\circ}$ 141 ».

Gegen Schluss der Destillation tritt sehr starke Zersetzung ein. Aus Fraction III wurden nach mehrmaliger Destillation zwei Fractionen erhalten, die analysirt wurden.

I. 18 mm: $181-183^{\circ}$.

II. » $183-186^{\circ}$.

Auch dieses gereinigte Product, welches frisch dargestellt ein dickes, hellgelbes Oel darstellte, sott unter geringer Zersetzung und

färbte sich an der Luft bald dunkelbraun, sodass keine gut stimmenden Analysen zu erhalten waren.

Fraction I. 0.2498 g Sbst.: 0.3780 g AgBr.

» II. 0.4414 g » : 0.4968 g CO₂, 0.1401 g H₂O. — 0.2820 g Sbst.: 0.4307 g AgBr. — 0.3013 g Sbst.: 0.4610 g AgBr.
C₁₀H₁₅Br₃. Ber. C 32.00, H 4.00, Br 64.00.

Fraction I. Gef. » — , » — , » 64.39.

» II. » » 30.70, » 3.53, » 65.0, 65.1.

Volumgewicht Fraction I = 1.878 (23°).

» » II = 1.904 (23°).

Aus den Analysen geht jedoch mit Sicherheit hervor, dass ein Fenchon entstanden ist, in das 3 Atome Brom eingetreten sind, und zwar wurde der Sauerstoff durch 1 Mol. Brom ersetzt. Ich nenne diese Verbindung »Tribromfenchon,« da sie als ein Substitutionsproduct des dem Fenchon zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs »Fenchon« betrachtet werden kann.

Die Verbindung krystallisirt nicht. In flüssiger Luft erstarrt sie zu einer glasartigen, bei gewöhnlicher Temperatur wieder zerfließenden Masse.

Den Kohlenwasserstoff »Fenchon« durch Reduction des Tribromfenchons zu erhalten, gelang mir bis jetzt noch nicht, da die Verbindung sich selbst bei lange fortgesetztem Kochen mit Zinkstaub und Eisessig nicht ganz entbromen lässt. Durch Kochen mit alkoholischem Kali entstehen keine Säuren, sondern ungesättigte, noch bromhaltige Verbindungen.

20 g Tribromfenchon wurden in 200 ccm Eisessig gelöst und 50 Stdn. mit Zinkstaub gekocht. Sodann wurde mit Wasser verdünnt, durch Sodalösung neutralisirt und das Reductionsproduct mit Aether extrahirt. Der Extract wurde getrocknet, eingedunstet und fractionirt. Die Hauptmenge (4.5 g) ging bei 21 mm von 95—125° über und wurde fest. Das auf Thon gestrichene und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Product lieferte campherähnliche Krystalle vom Schmp. 115—116°, die einen demjenigen des Camphers täuschend ähnlichen Geruch zeigten. Die Verbindung sublimirt sehr leicht, entfärbt Permanganat und enthält noch Halogen.

0.1890 g Sbst.: 0.3834 g CO₂, 0.1204 g H₂O. — 0.2398 g Sbst.: 0.2119 g AgBr.

C₁₀H₁₅Br. Ber. C 55.81, H 6.97, Br 37.21.

Gef. » 55.33, » 7.08, » 37.59.

Diese Verbindung entspricht in ihren Eigenschaften dem Chlorfenchon, welches J. A. Gardner und G. B. Cockburn (Journ. Chem. Soc. 71, 1156; 74, 704) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Fenchon erhielten.