

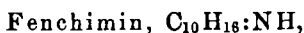
561. F. Mahla: Umlagerung und Oxydation des Fenchimins durch Luft-Sauerstoff.

(Eingegangen am 8. November 1901.)

Die auffallende Aehnlichkeit, welche alle zur Campher- und Fenchon-Reihe gehörenden Verbindungen in ihrem Verhalten und ihren Reactionen besitzen, zeigt sich auch bei ihren Nitriminen.

Fenchon-Nitrimin wird durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Fenchonoxim erhalten, wobei zugleich Fenchimin-Nitrat gebildet wird¹⁾. Durch Behandlung mit 25-proc., wässrigem Ammoniak entsteht aus dem Fenchon-Nitrimin das Fenchimin.

Bei grösseren Mengen von Material beginnt die Einwirkung des Ammoniaks auf das Nitrimin schon in der Kälte. Die Mischung erwärmt sich von selbst, wobei die Umwandlung in die Base so rasch erfolgt, dass es zur Vollendung der Reaction nur noch gelinder Erwärmung bedarf. Es empfiehlt sich, die flüssig bleibende Base, nach völligem Erkalten der Mischung, im Scheidetrichter von überschüssig angewendetem Ammoniak zu trennen. Man löst sie alsdann in Aether und trocknet vermittelst Kaliumhydrat. Nach Entfernung des Aethers kann sie im luftverdünnten Raum ohne Zersetzung destillirt werden.



siedet bei 83° unter 15 mm Druck. Im Rohr auf 150° während 6 Stdn. erhitzt, erleidet es keine Veränderung. Auch nach mehrstündigem Erhitzen auf 200° entstehen nur Spuren von Nitril. Im wasserfreien Zustand lässt sich das Fenchimin aufbewahren, ohne Zersetzung zu erleiden. Es ist eine starke Base, welche mit Säuren gut krystallisirende Salze giebt. Dieselben können aber nicht durch Sättigen mit wässrigen Säuren dargestellt werden, weil eine mehr oder minder vollständige Rückbildung in Fenchon während des Abdunstens ihrer Lösungen Platz greift.

Die physikalischen Constanten des Fenchimins sind die folgenden:

Optische Drehung bei 19½° + 76.30° im 10 cm-Rohr. Spec. Gew. bei 11½° = 0.9322. Refraction bei 17° = 40°43', woraus Brechungsindex n_D^{17} = 1.47809. Hieraus Molekular-Refraction berechnet: 45.857, aus den Brechungsincrementen zusammengestellt: 45.78.

0.10315 g Sbst.: 0.2985 g CO₂, 0.0999 g H₂O.

C₁₀H₁₇N. Ber. C 79.47, H 11.25.

Gef. » 79.02, » 10.76.

Da sich der Stickstoff wegen der ausserordentlich grossen Flüchtigkeit des Fenchimins nicht auf die übliche Weise bestimmen liess, so wurde das Fenchiminpikrat dazu verwendet. Man erhält dasselbe

¹⁾ Diese Berichte 29, 2818 [1896].

durch Vermischen der Lösung eines Mol.-Gew. Base in wasserfreiem Aether mit einem Mol.-Gew. Pikrinsäure, aufgelöst in möglichst wenig heissem absolutem Alkohol. Beim Erkalten der Mischung scheidet sich das Pikrat in schönen Krystallen ab, welche nur eines geringen Nachwaschens auf dem Filter bedürfen, um ein zur Analyse genügend reines Präparat darzustellen. Es schmilzt bei 202°.

0.1875 g Sbst.: 0.3474 g CO₂, 0.0903 g H₂O. — 0.14815 g Sbst.: 18.6 ccm N (12°, 750 mm).

C₁₆H₂₀N₄O₇. Ber. C 50.52, H 5.26, N 14.75.

Gef. » 50.53, » 5.35, » 14.70.

Salpetersaures Fenchimin wurde schon früher ¹⁾ beschrieben. Das Chlorhydrat, dessen Analyse ebenfalls schon angeführt wurde ²⁾, wird am besten durch Einleiten von trockenem Salzsäure-Gas in eine Lösung von Fenchimin in wasserfreiem Aether dargestellt, wobei jedoch etwas Base im Ueberschuss bleiben muss. Das erhaltene Salz lässt sich durch Auflösen in wenig absolutem Alkohol und Hinzufügen von Aether leicht reinigen. Es schmilzt bei 278°. Bis zu 180° während 8 Stdn. erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von Cymol.

Ein Methylfenchimin-Jodid wird erhalten durch Vermischen einer wasserfreien, ätherischen Lösung von Fenchimin mit Methyljodid. Das Methylfenchiminjodid scheidet sich alsbald in schönen Krystallen aus.

0.4718 g Sbst.: 0.3809 g Ag J.

C₁₁H₂₀NJ. Ber. J 43.34. Gef. J 43.62.

Durch Einleiten von Luft in erwärmtes, reines Fenchimin werden ganz ähnliche Erscheinungen hervorgerufen wie beim Campherimin unter gleichen Bedingungen ³⁾. Es bildet sich dabei ein Nitril und ein Oxynitril, während ein geringer Antheil der Base verharzt.

Ich nenne das hierbei entstehende Nitril, im Gegensatz zu dem Fenchonitril, welches man durch Erwärmen von Fenchonoxim mit verdünnter Schwefelsäure erhält, Dihydrofenchonitril, wegen seines Mehrgehaltes von zwei Wasserstoffatomen.

Das zu gleicher Zeit entstehende Oxynitril muss deshalb den Namen Oxydihydrofenchonitril tragen.

Die Umlagerung des Fenchimins in Dihydrofenchonitril, sowie die zugleich stattfindende Oxydation vermittelt Durchleiten von Luft in das erwärmte Imin, wurde in gleicher Weise ausgeführt wie beim Campherimin ⁴⁾, mit der einzigen Abänderung, dass die eingesaugte Luft durch Schwefelsäure getrocknet wurde.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2818 [1896].

²⁾ loc. cit. 29, 2819 [1896].

³⁾ Diese Berichte 33, 1929 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte 33, 1930 [1900].

Dihydrofenchonitril, $C_{10}H_{17}N$.

Wenn die Temperatur des Oelbades, in welchem sich das zu behandelnde Imin befindet, auf etwa 105° gehalten und ein mässiger Luftstrom durch die Capillare eingesaugt wird, so verringert sich der Geruch und die Basicität des Imins in kurzer Zeit. Nach 36—48 Stdn. ist alles Imin verschwunden. Vermittelst Wasserdampf lässt sich das gebildete Nitril leicht übertreiben.

In diesem rohen Zustande beginnt es unter 23 mm Druck bei 98° zu sieden, seine Hauptmenge geht zwischen 98° und 104° über, die letzten Antheile bei 105 — 110° , was wohl einem Gehalt an Dihydrooxynitril zuzuschreiben ist.

Das Dihydrofenchonitril ist eine ölige, in Wasser fast ganz unlösliche Substanz. Es besitzt einen scharf betäubenden Geruch, der an Fenchonitril erinnert. Seine physikalischen Constanten sind die folgenden:

Spec. Gew. bei $16\frac{1}{2}^{\circ} = 0.8951$. Refraction bei $17.5^{\circ} = 45^{\circ} 46\frac{1}{2}'$.
 $n_D = 1.44743$.

Mol.-Refr. Ber. 45.09 Gef. 45.15.

Es dreht die Polarisations-Ebene bei 19° im 10 cm-Rohr 25° nach rechts.

0.1882 g Sbst.: 0.5450 g CO_2 , 0.1854 g H_2O .

$C_{10}H_{17}N$. Ber. C 79.47, H 11.26.

Gef. » 78.97, » 11.10.

Das Dihydrofenchonitril lässt sich nur schwer verseifen. Nach 8-stündigem lebhaftem Sieden mit 30-proc. alkoholischer Kalilauge war nur ein verhältnissmässig geringer Theil desselben in Säure verwandelt und an Kali gebunden. Eine nicht unbedeutende Menge desselben war als Zwischenproduct in der Form von Dihydrofencholenamid vorhanden, welches nach Abblasen des Alkohols vermittelst Wasserdampf fast vollkommen auskrystallisirte. Dabei zeigte es sich, dass noch beträchtliche Mengen von unverändertem Nitril in dem alkoholischen Destillat enthalten waren. Das

Dihydrofencholenamid, $C_{10}H_{19}NO_2$,

lässt sich leicht durch Umkrystallisiren des Rohproductes aus verdünntem Alkohol (2:1 Wasser), sodann aus Essigester rein darstellen. Es ist in kochendem Wasser löslich, scheidet sich aber beim Erkalten der Lösung fast ganz wieder aus. Wasserhaltiger Aether nimmt nur geringe Mengen auf. Es schmilzt bei $130\frac{1}{2}^{\circ}$, sublimirt aber langsam schon bei 107° .

0.1398 g Sbst.: 0.3663 g CO_2 , 0.1412 g H_2O . — 0.1005 g Sbst.: 7.4 ccm N (18° , 767 mm).

$C_{10}H_{19}ON$. Ber. C 71.00, H 11.24, N 8.28.

Gef. » 71.45, » 11.22, » 8.58.

Es lässt sich vermittelst alkoholischer Kalilauge nur sehr schwer verseifen. Nach 60-stündigem lebhaftem Sieden einer Lösung von 12 g Amid in 120 g einer 30-proc. alkoholischen Kalilauge waren nur etwa 45 pCt. der angewandten Menge zersetzt. Besser gelingt die Verseifung mit concentrirter Salzsäure, wobei eine fast theoretische Ausbeute erzielt wird.

Zu diesem Zwecke wurden je $2\frac{1}{2}$ g Amid mit der dreifachen Menge concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr während 6 Stunden auf 200° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Trennung der Aetherlösung im Scheidetrichter wurde dieselbe mit verdünnter Natronlauge übersättigt und die erhaltene alkalische Lösung nochmals mit Aether ausgeschüttelt, um etwa vorhandenes Amid zu entfernen. Aus der so gereinigten alkalischen Flüssigkeit wurde auf bekannte Weise durch Uebersättigen mit Mineralsäuren und Ausäthern eine Säure erhalten, welche ich

Dihydrofencholensäure

nenne. Dieselbe destillirt unter 13 mm Druck fast vollständig zwischen $145-146^{\circ}$.

Ihr spec. Gew. ist bei $15^{\circ} = 0.9816$; ihre optische Drehung bei $15\frac{1}{2}^{\circ}$ für 10 cm Rohrlänge $+ 4.30^{\circ}$.

0.1725 g Sbst.: 0.4445 g CO_2 , 0.1589 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 70.58, H 10.59.

Gef. » 70.28, » 10.24.

Mit Ammoniak gesättigt, giebt die Dihydrofencholensäure auf Zusatz von Silbernitrat ein schönes Silbersalz, welches sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren lässt.

0.3490 g Sbst.: 0.1358 g Ag.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{AgO}_2$. Ber. Ag 38.98. Gef. Ag 38.91.

Das Ammoniumsalz der Dihydrofencholensäure entsteht durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas zu der Säure, welche in viel wasserfreiem Aether gelöst ist. Dieses Salz ist aber sehr unbeständig und äusserst hygroscopisch. Beim Trocknen über Schwefelsäure, im luftverdünnten Raum, verliert es Ammoniak, und die zurückbleibende Masse ist deshalb nicht zur Ueberführung in das Säureamid geeignet. Mit Leichtigkeit lässt sich dasselbe aber nach der Aschan'schen Methode¹⁾ vermittelst Phosphortrichlorid und Ammoniak herstellen. Es zeigt alsdann genau den Schmp. 130° .

Der Abbau dieser Säure durch Oxydation soll später ausgeführt werden.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2344 [1898].

Oxy-Dihydrofenchonitril, $C_{10}H_{17}ON$.

Wie schon oben angeführt, entstehen durch Einleiten von trockner Luft in erhitztes Fenchimin, neben einem hydrirten Nitril, auch ein Oxynitril und eine harzige Masse. Die relativen Mengen dieser Substanzen bestanden bei wiederholten Versuchen fast regelmässig aus etwa 40 pCt. Nitril, 35 pCt. Oxynitril und 15 pCt. verharzter Masse. Der Rest wurde durch den Luftstrom weggeführt, trotz sorgfältiger Kühlung des Rückfluss-Apparates.

Wenn man, nach vollständiger Umwandlung des Imins, das gebildete Dihydrofenchonitril durch Wasserdampf übergetrieben hat, so bleibt im Kolben eine braune, schmierige und fast geruchlose Masse zurück, welche mit Aether ausgeschüttelt werden kann. Nach Entfernung des Aethers lässt sich aus der zurückbleibenden Masse, im luftverdünnten Raum, eine ölige Substanz übersieden, welche hauptsächlich aus Oxydihydrofenchonitril besteht. Letzteres enthält aber noch variirende Antheile eines Amids, welches bei der Rectification des rohen Oxynitrils in den höher siedenden Portionen des Destillats enthalten ist und beim Abkühlen herauskrystallisirt.

Das auf solche Weise erhaltene Oxydihydrofenchonitril, einer nochmaligen Destillation unterworfen, begann unter 23 mm Druck bei 153° zu sieden. Die Hauptmenge desselben ging bei 154° über.

0.1914 g Sbst.: 0.5055 g CO_2 , 0.1700 g H_2O . — 0.2209 g Sbst.: 16.4 ccm N (25° , 764 mm).

$C_{10}H_{17}ON$. Ber. C 71.85, H 10.18, N 8.88.

Gef. » 72.02, » 9.87, » 8.33.

Seine physikalischen Constanten sind die folgenden:

Spec. Gew. 0.9792 bei 15° . Refraction bei 18° , $43^{\circ} 6'$, folglich $n_D^{18} = 1.46464$. Hieraus die Molekular-Refraction: Gefunden 47.11, aus den Brechungsincrementen zusammengestellt 47.30. Optische Drehung bei 18° und 10 cm Rohrlänge — 8° .

Das Oxydihydrofenchonitril ist ein in Wasser unlösliches Oel, das nur geringen und wenig charakteristischen Geruch besitzt. Mit alkoholischem Kali lässt es sich verseifen, wobei zunächst ein Amid entsteht, welches durch länger anhaltendes Sieden nach und nach in Oxydihydrofencholensäure verwandelt wird.

Oxy-Dihydrofencholennamid, $C_{10}H_{19}O_2N$.

130 g Oxydihydrofencholennitril wurden mit der 5-fachen Menge einer 30-procentigen alkoholischen Kalilauge während 4 Stunden in lebhaftem Sieden gehalten. Nachdem alsdann vermittelt Wasserdampf der Alkohol entfernt und die Lösung wieder erkaltet war, schied sich ein Theil des gebildeten Amids in Krystallen ab. Dieselben wurden durch Absaugen von der Lösung getrennt. Die Letztere, über dem Wasserbade unter Einleiten von Kohlensäure mässig eingedampft,

trennte sich nach dem Erkalten in zwei Schichten: eine wässrige, fast ganz helle, und eine darüber gelagerte, dunkel gefärbte Lösung. Aus Ersterer schieden sich nach 12-stündigem Stehen noch einige Amidkrystalle aus, während der bei weitem beträchtlichste Theil desselben Körpers in der dunkelgefärbten Lösung enthalten war, der er durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden konnte. Das auf solche Weise erhaltene Amid schmolz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Essigester bei 78°. Es ist in siedendem Wasser leicht löslich, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Alkohol, Methyl-Alkohol und siedender Aether lösen es ebenfalls mit Leichtigkeit. Das zur Analyse verwendete Präparat war aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt.

0.1845 g Sbst.: 0.4363 g CO₂, 0.1715 g H₂O. — 0.1890 g Sbst.: 12.4 ccm N (15°, 770 mm).

C₁₀H₁₃O₂N. Ber. C 64.86, H 10.26, N 7.57.
Gef. » 64.49, » 10.32, » 7.78.

Dihydrofencholensäure-Lactam, C₁₀H₁₇ON.

Das Oxydihydrofencholenamid löst sich in verdünnter Salzsäure bei gelindem Erwärmen mit grosser Leichtigkeit. Es scheidet sich dabei ein Oel ab, dessen Untersuchung noch aussteht. Die davon getrennte, klar filtrirte Lösung hinterlässt nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Trockne eine Substanz, welche von kochendem Wasser leicht aufgenommen wird. Schon bei dem Erkalten der heiss filtrirten Lösung scheiden sich glänzende, das Licht stark brechende Krystalle aus, welche bei 136—137° schmelzen.

0.1577 g Sbst.: 0.4140 g CO₂, 0.1431 g H₂O. — 0.1434 g Sbst.: 10.6 ccm N (18°, 768 mm).

C₁₀H₁₇ON. Ber. C 71.85, H 10.18, N 8.38.
Gef. » 71.60, » 10.08, » 8.62.

Dieser Körper löst sich leicht in heissem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung in schönen Krystallen wieder aus. Permanganat wird nicht durch ihn entfärbt. Wenn über seinen Schmelzpunkt erhitzt, destillirt er, ohne Zersetzung zu erleiden. Er ist identisch mit Wallach's β-Fenchonisoxim¹⁾, welches von diesem Forscher durch Lösen des Fencholenamids (Schmp. 113—114°) in heisser, verdünnter Schwefelsäure und Fällen der klar filtrirten Lösung mit Alkali erhalten wurde.

Die Bildungsweise dieses Körpers durch Behandlung des Oxydihydrofencholenamids mit Salzsäure spricht dafür, dass derselbe als Lactam aufzufassen ist, wie auch Wallach schon vermuthete.

¹⁾ Ann. d. Chem. 269, 332.

δ -Oxydihydrofencholensäure, $C_{10}H_{18}O_3$.

Diese Verbindung entsteht durch Verseifung des Oxydihydrofencholennitrils mit alkoholischer Kalilauge. Wenn das zu gleicher Zeit gebildete Oxamid der Verseifungsflüssigkeit durch Krystallisation und Ausäthern entzogen und die so gereinigte Lösung, nachdem sie mit Schwefelsäure übersättigt ist, ausgeäthert wird, hinterbleibt, nach Entfernung des Aethers, ein dunkelgefärbtes Oel, welches nur zum Theil in heissem Wasser löslich ist.

Wird dieses Oel mit Wasser bis zum Sieden erhitzt, so verflüchtigt sich ein beträchtlicher, in seinen Proportionen variirender Antheil desselben mit den Wasserdämpfen und kann durch Abkühlung als ölige Substanz wiedergewonnen werden. Das Verhalten dieses Körpers zeigt, dass derselbe ein Lacton ist. Er soll später beschrieben werden. Die heisse, wässrige Lösung der Säure wird von ihrem Lacton-Gehalt am besten durch Wasserdampf befreit. Sie setzt in den meisten Fällen beim Erkalten prächtige, harte Krystalle ab, welche schon in diesem Zustande zur Analyse verwendet werden können. Es empfiehlt sich jedoch, dieselben aus Essigester umzukrystallisiren. Ueber Schwefelsäure getrocknet, zeigten sie die folgenden Zahlen:

0.1530 g Subst.: 0.3588 g CO_2 , 0.1336 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O_3$. Ber. C 64.51, H 9.67.
Gef. » 63.95, » 9.70.

0.1856 g der Säure verbrauchten zur Sättigung 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Natron. Als einbasische Säure betrachtet, würde sie 9.9 ccm für dieses Quantum verlangen. Dieses Verhältniss änderte sich auch nicht durch Uebersättigen mit Natronlösung, bei längerem Sieden und darauf folgendem Zurücktitriren. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 113^0 und 114^0 . Sie ist löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, sowie auch in Essigester, aber schwer löslich in Ligroin.

Die Lösung ihres Ammoniumsalzes giebt mit Silbernitrat ein Silbersalz, welches sich beim Sieden der Mischung wieder auflöst. Auf Zusatz von Baryumchlorid zu der Ammoniaklösung entsteht kein Niederschlag.

Kupferacetat giebt mit der freien Säure schon in der Kälte ein blaues Präcipitat, das aber auch in Wasser etwas löslich ist. Die aus einer derartigen Kupferlösung wieder hergestellte Säure besass denselben Schmelzpunkt wie jene, welche durch Kupferacetat gefällt war.

Die äusserst leichte Bildung von Lacton aus dieser Säure lässt mit Sicherheit darauf schliessen, dass eine δ -Oxysäure vorliegt.

Das

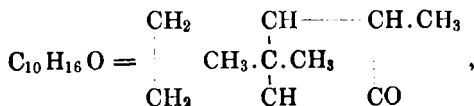
Lacton der Oxydihydrofencholensäure, $C_{10}H_{16}O_2$, bildet sich aus der in Freiheit gesetzten δ -Oxysäure beim Uebersättigen der Verseifungsflüssigkeit des Oxydihydrofenchonitrils mit verdünnter Schwefelsäure. Zu seiner Reindarstellung muss die alkalische Verseifungsflüssigkeit durch wiederholtes Ausäthern von anderen Substanzen befreit werden, ehe Schwefelsäure hinzugefügt wird. Aus der stark sauren Lösung nimmt Aether sowohl die Säure als auch das Lacton auf. Das Letztere lässt sich alsdann leicht vermittels Wasserdampf übertreiben und kann nun mit Aether in Lösung gebracht werden. Nach der Entfernung des Aethers hinterbleibt ein Oel, welches in diesem rohen Zustande keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Im luftverdünnten Raum beginnt es, bei 130° unter 10 mm Druck langsam zu destilliren. Die Temperatur hob sich alsdann bis 150° . Alles, was zwischen 130° und 150° übergang, krystallisirte schon im Kühlrohr, das mit kochendem Wasser erwärmt werden musste, um Verstopfung zu vermeiden. Das erhaltene Product wurde nach dem Absaugen auf Thon gestrichen und aus Essigester umkrystallisirt.

Die so erhaltenen, schön ausgebildeten Krystalle schmolzen glatt bei 72° . Sie sind in siedendem Wasser etwas löslich; dabei verflüchtigt sich aber sehr viel von der Substanz. Dieselbe ist unlöslich in Natriumcarbonat. Durch kaustisches Alkali wird sie bei längerem Kochen gelöst. Durch dies Verhalten ist sie als Lacton der δ -Oxydihydrofencholensäure charakterisirt.

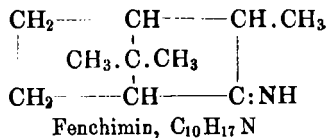
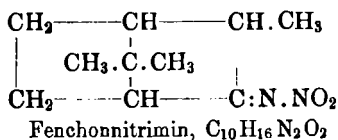
0.1320 g Sbst.: 0.3454 g CO_2 ; 0.1110 g H_2O .

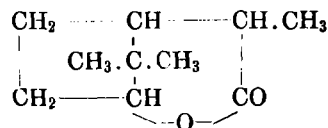
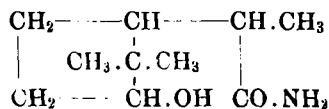
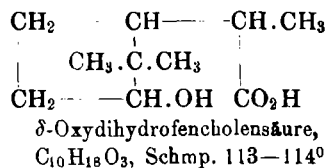
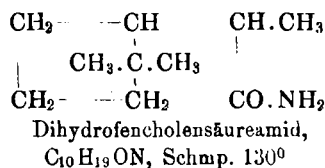
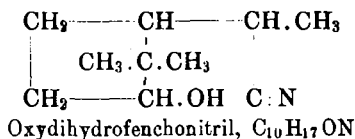
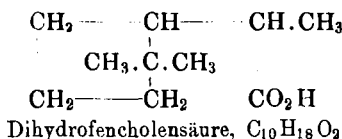
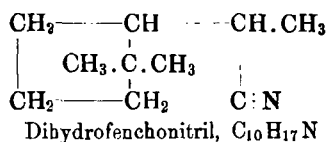
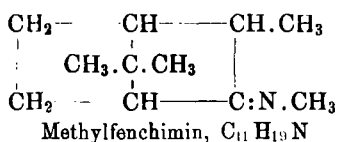
$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.43, H 9.52.
Gef. » 71.36, » 9.35.

Von der Wallach'schen Fenchonformel,



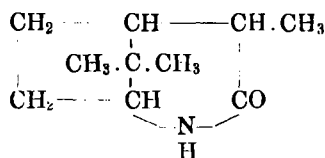
ausgehend, müssen die im Vorhergehenden beschriebenen Dihydroverbindungen die folgende Zusammensetzung haben:





Oxydihydrofencholensäureamid,
C₁₀H₁₉O₂N, Schmp. 78°

Oxydihydrofencholensäurelacton,
C₁₀H₁₆O₂, Schmp. 72°.



Oxydihydrofencholensäurelactam, C₁₀H₁₇ON, Schmp. 136—137°.

Beim Abschlusse dieser Arbeit sage ich Hrn. Dr. H. Tigges meinen verbindlichsten Dank für seine stets bereite Hülfe und werthvollen Rath.

Berlin, 3. November 1901.