

632. F.W. Semmler und K. Bartelt: Constitutionsaufklärung der  $\beta$ -Fencholensäure-Reihe.

[Aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

Die Aehnlichkeit, welche Fenchon vielfach mit dem gewöhnlichen Laurineen-Campher zeigt, veranlasste Wallach<sup>1)</sup>, auf das Fenchonoxim wasserabspaltende Mittel einwirken zu lassen, um event. zu einem Nitril zu kommen, das dem Campholensäurenitril entspräche. Es gelang, ein Nitril zu erhalten, von dem Cockburn<sup>2)</sup> nachwies, dass es aus zwei Nitrilen besteht, welche von Letzterem als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitril bezeichnet werden. In der nächsten Abhandlung<sup>3)</sup> giebt Cockburn an, dass das  $\beta$ -Nitril folgende Eigenschaften zeigt: Sdp. 217 — 219°,  $d_{15.6} = 0.9203$ ,  $[\alpha]_D = +43.66^\circ$  (in Alkohol). Aus dem  $\beta$ -Nitril wurde eine  $\beta$ -Fencholensäure mit folgenden Eigenschaften von Cockburn gewonnen: Schmp. 72 — 73°,  $Sd_{p_{12}} = 140.5 - 141.5^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +19.64^\circ$  (alkoholische Lösung), während die  $\alpha$ -Säure flüssig bleibt. Beide Säuren sind ungesättigt. Es wurde von manchen Seiten angenommen<sup>4)</sup>, dass die  $\alpha$ -Fencholensäure und die  $\beta$ -Fencholensäure theilweise in einander überführbar sind. Jedoch scheint uns die Entscheidung über diese Frage mit aller Exactheit bisher nicht durchgeführt worden zu sein.

Diese wenigen Angaben<sup>5)</sup> mögen genügen, um zu zeigen, dass bei der Aufspaltung des Fenchonoxims zwar grosse Aehnlichkeit mit jener des Campheroxims besteht, wie wohl auch die Bezeichnung  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fencholensäure entsprechend der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure andeuten soll; aber diese Aehnlichkeit dürfte nach unseren Erfahrungen nur scheinbar sein. Bei der Aufspaltung des Fenchonoxims zur  $\beta$ -Fencholensäure — vergl. unten die Formeln — geht das bicyclische System des Fenchons an anderer Stelle auf als bei der Bildung der  $\alpha$ -Reihe, während bei der Aufspaltung des Campheroxims die Sprengung nach unserer heutigen Annahme nur in einem Sinne erfolgt, wobei zunächst die  $\alpha$ -Reihe gebildet wird, alsdann aus dieser durch Invertirung die  $\beta$ -Reihe; einen derartigen Uebergang der  $\alpha$ -Fencholensäure-Reihe in die  $\beta$ -Reihe konnten wir bisher nicht feststellen.

Ueber die Constitution der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fencholensäure-Reihe ist bis jetzt nichts bekannt; je nachdem man für das Fenchon die Formel

1) Ann. d. Chem. 263, 129 [1891]. 2) Chem. Centralblatt 1899, I, 1195.

3) Journ. chem. Soc. 75, 501; Chem. Centralblatt 1899, II, 115.

4) Wallach, Ann. d. Chem. 300, 306.

5) Die ausführlichen Mittheilungen über diese Arbeit werden an anderer Stelle erfolgen.

Wallach's oder Semmler's annimmt, lassen sich figürlich die verschiedensten Nitrile bzw. Säuren aus dem Fenchonoxim ableiten. Um Klarheit in die Constitution aller dieser Verbindungen zu bringen, haben wir zunächst die  $\beta$ -Fencholensäure einer näheren Untersuchung unterzogen; wir beabsichtigten, von den gewonnenen Resultaten aus die Constitution des Camphenilons, auf die es uns hierbei ankam, festzulegen, und indirect vom Camphenilon aus auch die Constitution des Camphens. Da die  $\beta$ -Fencholensäure gut krystallisirt, und man demnach sicher ist, reines Ausgangsmaterial in Händen zu haben, so wurde versucht, diese Säure durch Oxydation so abzubauen, dass man ohne Umlagerung zu bekannten Verbindungen gelangt, aus deren Constitution rückwärts auf jene genaueter Verbindungen geschlossen werden könne.

Die enorme Umlagerungsfähigkeit, die uns auch bei Verbindungen der Fenchon-Reihe entgegentritt, hat uns jahrelang kein klares Bild von den zahlreichen erhaltenen Derivaten gewinnen lassen, bis schliesslich folgende Derivate und Umsetzungen uns ein eindeutiges Ergebniss lieferten.

$\beta$ -Fencholensäure-methylester,  $\beta$ -Fencholensäure-alkohol,  $\beta$ -Fencholensäure-lacton und Oxy-dihydrofencholensäure.

Die  $\beta$  Fencholensäure giebt ein schwerlösliches, farbloses Silber-salz, das mit Jodmethyl einen Methylester  $C_9H_{15}.COOCH_3$  lieferte:  $Sd_{p_{10}} = 97-99^\circ$ ,  $d_{22} = 0.9608$ ,  $n_D^{20} = 1.46459$ . Durch Reduction dieses Methylesters mit Natrium und Alkohol resultirt der  $\beta$ -Fencholensäurealkohol  $C_{10}H_{18}O$ :  $Sd_{p_{10}} = 106-108^\circ$ ,  $d_{12} = 0.9272$ ,  $n_D^{20} = 1.48033$ . Ueber das  $\beta$ -Fencholensäurelacton  $C_{10}H_{16}O_2$ , das aus der  $\beta$ -Fencholensäure durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure zu gewinnen ist, vergl. Semmler<sup>1)</sup>. Behandelt man dieses Lacton in der Kälte mit verdünnter Natronlauge unter 24-stündigem Schütteln, so resultirt die zugehörige Oxydihydrofencholensäure  $C_{10}H_{18}O_3$ : Schmp.  $110^\circ$ . Bei derselben Temperatur schmilzt auch eine gleich zusammengesetzte Säure, welche Mahla<sup>2)</sup> durch Behandlung des Fenchonimins unter Durchleiten von Luft durch dasselbe bei höherer Temperatur erhalten hat. Beide Säuren gaben keine Schmelzpunktdepression; nichtsdestoweniger nehmen wir noch Anstand, ihre Identität auszusprechen.

Ketosäure  $C_7H_{10}O_3$  (Formel siehe S. 3963).

7 g  $\beta$ -Fencholensäure werden mit 7 ccm Benzol verdünnt, hierzu werden ca. 7 ccm Wasser hinzugesetzt, und durch das Ganze wird ein lebhafter Strom von Ozon ca. 3 Stunden geleitet. Nach vollendeter

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 2855 [1906].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 3777 [1901].

Reaction schüttelt man mit Aether aus und destillirt den Aether-Rückstand direct im Vacuum, wobei zum Theil Zersetzung des gebildeten Ozonids usw. stattfindet; unter einem Druck von 12 mm siedet die entstandene Säure bei fast quantitativer Ausbeute von ca. 166—170°.

0.1320 g Sbst.: 0.2838 g CO<sub>2</sub>, 0.082 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 59.15, H 7.04.

Gef. » 58.78, » 6.90.

$d_{16} = 1.1533$ ,  $n_D = 1.472$ , Mol.-Refr. = 34.49, während eine gesättigte Ketosäure C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> 34.11 verlangt. Polarisation: eine 50-proc. alkoholische Lösung drehte im 100 mm-Rohr 13.15° nach rechts. Das Semicarbazon dieser Säure wurde aus Methylalkohol umkrystallisirt und zeigte den Schmp. 198—199°.

0.1470 g Sbst.: 0.2594 g CO<sub>2</sub>, 0.0872 g H<sub>2</sub>O. — 0.1312 g Sbst.: 24.2 ccm N (22°, 755 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 48.2, H 6.5, N 21.10,

Gef. » 48.1, » 6.6, » 20.76.

Auch mit Hydroxylamin reagirte die Ketosäure und lieferte eine Oximsäure vom Schmp. 145°. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol entsteht aus der Ketosäure ein Gemenge von Verbindungen, welche bisher noch nicht getrennt wurden.

#### $\alpha$ -Methyl-glutarsäure, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>.

Die soeben beschriebene, wohldefinierte Ketosäure C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> lässt sich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler bzw. schwach alkalischer Lösung aufspalten, wobei eine in Wasser sehr leicht lösliche Tricarbonsäure primär gebildet wird, die bisher nur als Syrup erhalten werden konnte. Bei der Destillation des letzteren im Vacuum findet Kohlensäure-Abspaltung statt, und es destillirt, ebenfalls in beinahe quantitativer Ausbeute, eine Säure über unter einem Druck von 12 mm bei 205—208°, welche allmählich vollständig erstarrt; Schmp. 77—78°.

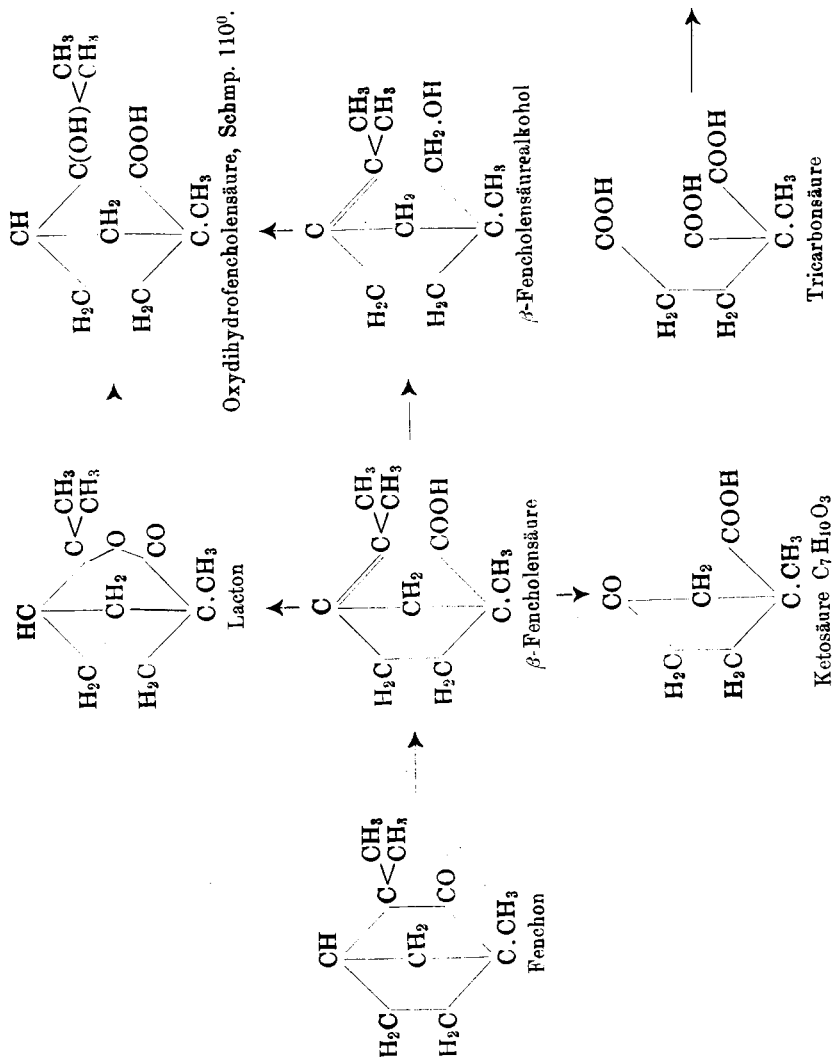
0.1332 g Sbst.: 0.2401 g CO<sub>2</sub>, 0.0791 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 49.32, H 6.84.

Gef. » 49.16, » 6.60.

Titration: 0.1018 g verbrauchten 13.65 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Natronlauge, während eine zweibasische Säure C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> 13.94 ccm verlangt. Nach allen diesen Eigenschaften liegt in der Säure C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>  $\alpha$ -Methylglutarsäure vor.

Die berichteten Oxydationsergebnisse lassen sich erklären, wenn wir die Fenchonformel Semmler's zu Grunde legen und für die Ketosäure u. s. w. folgende Constitutionen annehmen:



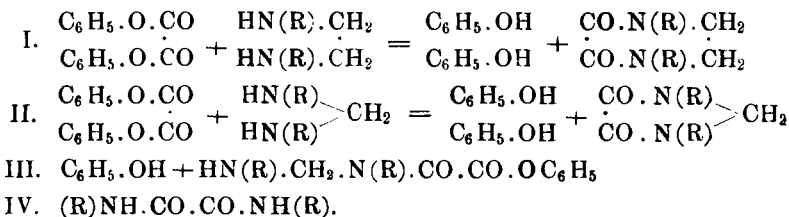
Die angegebene Constitution der  $\beta$ -Fencholensäure würde die leichte Verseifbarkeit des  $\beta$ -Nitrils und des  $\beta$ -Amids erklären, während im Gegensatz dazu die  $\alpha$ -Fencholensäure und das  $\alpha$ -Amid sich ausserordentlich schwer verseifen; wir nehmen daher an, dass die Bildung der  $\alpha$ -Reihe aus dem Fenchonoxim vor sich geht, indem die Ringsprengung analog der Bildung der  $\alpha$ -Campholensäure an dem monomethylirten C-Atom des Fenchons statthat, wonach die  $\alpha$ -Reihe gewissermaassen Abkömmlinge einer dimethylirten Essigsäure aufweist, die sich voraussichtlich sehr schwer verseifen lassen.

Berlin, Anfang November 1906.

633. C. A. Bischoff und E. Fröhlich: Spaltungen von  
*N,N'*-Diaryl-methyldiaminen.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]  
(Eingegangen am 8. November 1906.)

Vor einigen Jahren wurde von C. A. Bischoff und A. von Hedenström<sup>1)</sup> über das Verhalten von Diphenyloxalat zu einigen secundären aromatischen Basen berichtet. Während in allen untersuchten Fällen der Ringschluss bei den Aethylenkörpern (I) leicht zu erzielen war, gelang es nicht, aus den Methylenbasen (II) die Ringgebilde zu erhalten:



Es wurde in 11 Fällen verschiedener R's nur die Hälfte des der Gleichung entsprechenden Phenols abgespalten, und damals traten statt der Ringkörper bzw. der Halbsubstitute (III) Producte auf von der Zusammensetzung der Oxalyl-arylamide (IV). Die in Aussicht gestellten weiteren Mittheilungen verzögerten sich, da äussere Umstände die mit den aufklärenden Versuchen betrauten HHrn. Studirenden an der Vollendung der Arbeiten verhinderten. Nunmehr ist durch die HH. Kropatschew (für R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), Löwenstein (R = *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>) von Firks (R = *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>), Prichoschan (R = *o*-CH<sub>3</sub>.O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3440 [1902].