

69. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.

I. F. W. Semmler und K. Bartelt: γ - und α -Fencholensäure.

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

(Eingegangen am 27. Januar 1907.)

Obwohl das Fenchon große Ähnlichkeit mit dem Campher zeigt, so sind doch andererseits wiederholt von uns Verschiedenheiten in den Reaktionen dieser beiden Ketone festgestellt worden. So hat es sich herausgestellt, daß die Ketogruppe im Fenchon mit Hydroxylamin und Semicarbazid bedeutend schwieriger reagiert als die CO-Gruppe im Campher; bereits der Campher läßt sich nicht so schnell in das Oxim überführen wie andere Ketone, so daß, um das Fenchonoxim zu erhalten, besondere Reaktionsbedingungen geschaffen werden müssen.

Ferner sind Unterschiede zwischen Campher und Fenchon festgestellt worden¹⁾ bei der Einwirkung von wasserabspaltenden Mitteln auf das Campheroxim und Fenchonoxim; erst die Untersuchungen von Cockburn²⁾ zeigten, daß bei der Wasserabspaltung aus dem Fenchonoxim ein α - und β -Nitril entstehen, deren chemischen Zusammenhang man ähnlich vermutete und annahm wie jenen zwischen α - und β -Campholensäurenitril. Es sei bemerkt, daß bei der Wasserabspaltung aus dem Campheroxim sich primär stets zuerst das α -Campholensäurenitril bilden dürfte, sekundär aus letzterem das β -Campholensäurenitril. Wir zeigten (l. c.), daß dieser vermutete Zusammenhang zwischen dem α - und β -Fencholensäurenitril nicht besteht, sondern daß bei der Behandlung des Fenchonoxims mit wasserabspaltenden Mitteln nebeneinander α - und β -Fencholensäurenitril entstehen, derart, daß sich beide primär bilden, bisher aber nicht ineinander übergeführt werden konnten. Das α -Fencholensäurenitril läßt sich außerordentlich schwer verseifen, während die Verseifung des β -Fencholensäurenitrils bedeutend leichter vor sich geht.

Die bei dieser Verseifung entstehende α -Fencholensäure ist flüssig, während die β -Fencholensäure einen Schmelzpunkt von 72—73° zeigt. Die β -Fencholensäure ist bisher nur durch Verseifung des β -Nitrils erhalten worden, während die α -Fencholensäure nach H. Czerny³⁾ auch aus Bromfenchon entstehen soll. Läßt man Brom auf Fenchon einwirken, so ist zu konstatieren, daß auch bei dieser Reaktion ein wesentlicher Unterschied zwischen Campher und Fenchon besteht.

¹⁾ F. W. Semmler und K. Bartelt, diese Berichte **39**, 3960 [1906].

²⁾ Zentralbl. **1899** I, 1195; Soc. **75**, 501, bezw. Zentralbl. **1899** II, 115.

³⁾ Diese Berichte **33**, 2287 [1900].

Während Brom und Campher verhältnismäßig sehr leicht in Reaktion treten, verhält sich das Fenchon dem Brom gegenüber wenig reaktionsfähig; dieses verschiedene Verhalten der beiden Ketone wird hinreichend erklärt, wenn wir die Semmlersche Fenchonformel zu Grunde legen (vergl. weiter unten), welche kein der Ketogruppe benachbartes Wasserstoffatom aufweist. Da im Campher der Ketogruppe eine Methylegruppe benachbart steht, so werden bei der Einwirkung von Brom auf Campher in erster Linie die Wasserstoffatome dieser Gruppe substituiert, indem Mono- und Dibromcampher entstehen; da die beiden Wasserstoffatome der Methylegruppe in bezug auf ihre räumliche Lagerung im Campher-molekül nicht gleichwertig sind, so lassen sich ein α - und α' -Monobromcampher voraussehen und sind auch isoliert worden. Außer dieser Einwirkung von Brom auf Campher¹⁾, wobei die der Ketogruppe benachbarte Methylegruppe in Reaktion tritt, wirkt das Brom auch noch auf anderen Wasserstoff des Campher-moleküls ein, indem ein β -Bromcampher gebildet wird, von dem wir heute annehmen, daß er das Bromatom in der der Ketogruppe gegenüberstehenden Methylegruppe enthält, die ja räumlich ebenfalls in der Nähe der Ketogruppe sich befindet. Jedenfalls dürfen wir annehmen, daß das tertiäre Wasserstoffatom im Campher-molekül durch Brom nicht leicht angegriffen wird.

Da, wie erwähnt, nach der Semmlerschen Fenchonformel neben der Ketogruppe sich kein leicht ersetzbarer Wasserstoff befindet, so wirkt das Brom auch schwer auf Fenchon ein. Wallach²⁾ konstatiert, daß bei starker Abkühlung eines Gemenges von Brom und Fenchon sich ein loses Additionsprodukt bildet, und daß erst bei längerer Einwirkung Brom substituiert. Czerny (l. c.) erhält ein Monobromfenchon $C_{10}H_{15}BrO$ als dickes Öl vom $Sdp_{18.} = 131-134^\circ$, das im 10 cm-Rohr 11.6° nach rechts dreht. Durch naszierenden Wasserstoff konnte aus diesem Bromfenchon Fenchon regeneriert werden; gegen Silberoxyd erweist sich das Bromfenchon als sehr beständig; es liefert weder ein Oxim, noch ein Semicarbazon. Durch Einwirkung einer konzentrierten heißen Lösung von alkoholischem Kali auf dieses Bromfenchon gewann Czerny eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$. Von dieser Säure sagt er: »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 Konstanten folgen:

	Wallach	
Brechungskoeffizient n_D	1.4734	1.4768
spez. Gewicht (22°)	1.008	1.0045 (16°).«

¹⁾ vergl. Semmler, Handb. der äther. Öle, Bd. III, 367 ff.

²⁾ Ann. d. Chem. **262**, 132.

Zur weiteren Bestätigung der Identität stellte Czerny das Amid vom Schmp. 113—114° dar, das durch Erhitzen unter Druck aus dem Ammoniumsalz gewonnen wurde, ferner das Hydrochlorid vom Schmp. 97—98°. Dem Schmelzpunkt des Amids nach könne es sich nur um die flüssige α -Fencholensäure handeln, da die »Fencholensäure« Wallachs ein Gemenge von α - und β -Säure darstellt. Da nun die α -Fencholensäure wegen der schwierigen Verseifung des Nitrils verhältnismäßig schwer zu beschaffen ist, so glaubten wir, diese Säure über das Bromfenchon leichter darstellen zu können. Jedoch stellte es sich heraus, daß die aus dem Bromfenchon erhaltene Fencholensäure nicht identisch ist mit der α -Fencholensäure, obwohl aus ihr ein gleichschmelzendes Amid und Hydrochlorid erhalten werden. Es bildet sich vielmehr primär bei der Behandlung des Bromfenchons mit alkoholischer Kalilauge wohl eine Fencholensäure $C_{10}H_{16}O_2$, die aber sowohl von der α -, als auch von der β -Fencholensäure verschieden ist und die von uns zunächst als γ -Fencholensäure¹⁾ abgetrennt werden soll. Die γ -Fencholensäure läßt sich mit der größten Leichtigkeit in α -Fencholensäure überführen, so daß man auch aus der Geschichte dieser Säure erkennen kann, mit welcher außerordentlichen Leichtigkeit in der Fenchonreihe die Verschiebungen statthaben; die Konstitutionsaufklärung des Fenchons ist demgemäß mit den allergrößten Schwierigkeiten verbunden.

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

Außer Czerny beschäftigt sich Balbiano²⁾ mit der Darstellung des Bromfenchons, indem er beobachtet: $Sdp_{11} = 120^\circ$, $d_{15}^{16} = 1.328$, $[\alpha]_D = -6.8^\circ$ (Äther). Auch Balbiano erhält durch Reduktion Fenchon zurück, während bei der Oxydation keine Spur von Dimethylmalonsäure, dem ständigen Oxydationsprodukt des Fenchons, entsteht; demgemäß soll nach Balbianos Ansicht das Brom an tertiärer Stelle in der Wallachschen Formel (vergl. Originalarbeit) eintreten.

Läßt man ca. 15 g Fenchon mit ca. 30 g Brom im Einschmelzrohr bei Wasserbadtemperatur ca. 24 Stunden aufeinander einwirken, so erhält man ein Produkt, das, im Vakuum mehrfach fraktioniert, schließlich zu 50% ein Bromfenchon lieferte, das folgende Eigenschaften zeigte: $Sdp_{10} = 125-130^\circ$, $d_4 = 1.3005$, $n_D = 1.50605$, Mol.-Ref. gef. 52.99, ber. für $C_{10}H_{15}BrO = 51.98$, Pol. wechselnd, hauptsächlich im 10 cm-Rohr ca. 10—12° rechtsdrehend.

γ -Fencholensäure. $C_{10}H_{16}O_2$.

Läßt man auf Bromfenchon eine konzentrierte heiße Lösung von alkoholischem Kali auf dem Wasserbade einwirken, so tritt lebhaft

1) Formel siehe am Schluß der Abhandlung.

2) Gazz. chim. Ital. 30 II, 382; Zentralbl. 1900 II, 1272.

Reaktion ein, indem gleichzeitig Bromkalium abgeschieden wird. Nach Verlauf einer halben Stunde gießt man das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser, äthert aus und säuert die alkalische Lösung an. Durch Ansätherung und Verdunsten des Äthers hinterbleibt die γ -Fencholensäure als ein zähflüssiges Öl, das sich im Vakuum unzersetzt destillieren läßt: $Sdp_{10.} = 145-146^\circ$, $d_{20} = 1.0087$, $n_D = 1.47838$, Mol.-Ref. = 47.13, während sich für Säure $C_{10}H_{16}O_2$ $[\alpha]_D = 47.34$ ber., Pol. = $+52^\circ 30'$ (im 10 cm-Rohr). Hieraus folgt, daß in der erhaltenen Säure eine doppelte Bindung vorhanden ist. Das durch Einleiten von Ammoniak in eine trockne ätherische Lösung gewonnene Ammoniumsalz vom Schmp. 125° wurde in der Bombe auf ca. 180° erhitzt, wobei ein Amid vom Schmp. $113-114^\circ$ entsteht, das mit dem Amid aus der α -Fencholensäure keine Schmelzpunktdepression liefert. Ferner gibt die Säure $C_{10}H_{16}O_2$ beim Schütteln mit konzentrierter Salzsäure ein Hydrochlorid, $C_{10}H_{16}O_2 \cdot 2HCl$, vom Schmp. 90° , während die entsprechend dargestellte HCl-Verbindung der α -Fencholensäure bei $90-92^\circ$ schmilzt. Durch Reduktion der γ -Fencholensäure wurde folgendes Resultat erhalten: 3 g Säure, 6 g konzentrierte Jodwasserstoffsäure und 0.5 g roter Phosphor wurden 3 Stunden auf 180° in der Bombe erhitzt. Die alkalische Ausätherung ergab ca. 0.5 g Kohlenwasserstoff C_9H_{18} bzw. $C_{10}H_{20}$ vom $Sdp_{20.} = 48^\circ$, $d_{20} = 0.7794$, $n_D = 1.43155$. Der Kohlenwasserstoff ist nicht einheitlich. Als Hauptprodukt (zu 2 g) entstand bei dieser Reaktion eine Säure, die im Vakuum bei ca. 280° siedete.

Aus allen diesen Versuchen sollte man folgern, daß die aus dem Bromfenchon gewonnene Säure identisch ist mit der α -Fencholensäure; nur ein Punkt machte uns stutzig, das war die Polarisation; die aus dem α -Fencholensäurenitril erhaltene α -Fencholensäure zeigt: $[\alpha]_D = +30.73^\circ$ (Cockburn), während wir beobachteten: $\alpha_D = +32^\circ 35'$ (10 cm-Rohr). Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali in der Bombe auf 160° läßt sich die Drehung der γ -Fencholensäure bis auf $+43^\circ$ herunterdrücken. Ferner wurde die Fencholensäure aus Bromfenchon mit Säuren behandelt und auch hierbei eine Abnahme der Drehung bis auf $+41.65^\circ$ beobachtet. Auch beim längeren Stehen (ca. $\frac{1}{4}$ Jahr) findet Abnahme der Polarisation statt, aber niemals gelang es bisher, aus dem Bromfenchon eine so niedrig rechtsdrehende Fencholensäure zu erhalten wie aus dem Fencholensäurenitril. Dieser Umstand kann darin seinen Grund haben, daß schon bei der Wasserabspaltung aus dem Fenchonoxim eine teilweise Racemisierung eintritt. Auf diesem Wege gelang es also nicht, die optische Drehung der aus dem Bromfenchon und aus dem α -Fencholensäurenitril gewonnenen Säuren in Einklang zu bringen. Andererseits wäre aber auf eine derartige Differenz im Drehungswinkel zwischen zwei Säuren kein allzugroßes Ge-

wicht zu legen, da das Amid und Hydrochlorid aus beiden Säuren identisch waren. Nichtsdestoweniger zögerten wir, beide Säuren für identisch zu erklären; schließlich gelang es uns auch, aus der Fencholensäure aus Bromfenchon chemisch andere Produkte zu erhalten als aus der α -Fencholensäure.

Ketosäure $C_8H_{12}O_3$.

Bei der Oxydation mit Ozon gewinnt man aus der Fencholensäure aus Bromfenchon eine Ketosäure, die aus der α -Fencholensäure nicht zu erhalten ist. Dieses verschiedene Verhalten zwingt uns dazu, die Säure aus dem Bromfenchon als γ -Fencholensäure abzutrennen. Bis schließlich die vollständigen Beziehungen zwischen der α -, β - und γ -Fencholensäure klargelegt sind.

5 g γ -Fencholensäure wurden in 5 g Benzol gelöst, dazu ca. 5 g Wasser gesetzt und ein lebhafter Strom von Ozon während 3 Stunden hindurchgeleitet. Alsdann wurde ausgeäthert und das in letzteren gegangene Ozonid durch Destillation im Vakuum zersetzt. Es ging eine Säure über, die unter einem Druck von 10 mm bei 185—187° siedete. Es ist bisher nicht gelungen, diese Säure im festen Zustande zu erhalten; sie bildet ein zähflüssiges, dickes Öl.

0.1423 g Sbst.: 0.3208 g CO_2 , 0.1021 g H_2O .

$C_8H_{12}O_3$. Ber. C 61.60, H 7.7.

Gef. » 61.49, » 7.9.

$n_D = 1.47936$, $d_{20} = 1.121$, Mol.-Ref. = 36.50, während sich für eine gesättigte Ketosäure $C_8H_{12}O_3 = 36.21$ berechnet; die Säure $C_8H_{12}O_3$ polarisiert in 25-prozentiger alkoholischer Lösung = +22° 30' (10 cm-Rohr). Die Titration der Säure $C_8H_{12}O_3$ ergab: 0.144 g Säure verbrauchten 8.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge, während sich für $C_8H_{12}O_3$ 9.2 ccm berechnet; demnach liegt eine einbasische Säure vor.

Ihre Natur als Ketosäure ergab sich aus der Fähigkeit ein Semicarbazon zu liefern von der Zusammensetzung $C_9H_{15}O_3N_3$, dessen Schmelzpunkt bei 185—186° lag, nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 192°.

0.1605 g Sbst.: 0.3005 g CO_2 , 0.1037 g H_2O .

$C_9H_{15}O_3N_3$. Ber. C 50.70, H 7.00,

Gef. » 51.06, » 7.17.

Die Ausbeute an der Ketosäure $C_8H_{12}O_3$ ist fast quantitativ, indem aus ca. 5 g γ -Fencholensäure ca. 4 g Ketosäure gewonnen wurden; dieser Ketosäure haftet hartnäckig, wie es scheint, etwas Lacton an, dessen Gegenwart auch die Krystallisation der Ketosäure verhindern dürfte. Die Säure bildet ein zuerst weißes, sich nach einigen Stunden dunkelfärbendes Silbersalz; das Kupfersalz fällt in der Kälte amorph aus, beim Erhitzen wird es krystallinisch.

Um einen weiteren Einblick in die Konstitution der Ketosäure $C_8H_{12}O_3$ zu gewinnen, haben wir sie mit Kaliumpermanganat in alkalischer

Lösung oxydiert. 10 g Ketosäure wurden in überschüssiger Alkalilauge gelöst und allmählich KMnO_4 (entsprechend 5 Atomen Sauerstoff) zugesetzt. Es wurde schließlich eine Säure gewonnen, die im Vakuum unter H_2O - oder CO_2 -Abspaltung unter einem Druck von 8 mm bei $210\text{--}215^\circ$ siedete. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob hier Dimethyltricarballylsäureanhydrid vorliegt oder nicht. Diese Säure krystallisierte schließlich und zeigte den Schmp. $156\text{--}157^\circ$, gab aber mit Dimethyltricarballylsäure eine Depression von 10° .

0.1271 g Sbst.: 0.2322 g CO_2 , 0.0731 g H_2O .

Dimethyltricarballylsäure, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 51.61, H 5.38.

Dimethylbernsteinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. » 49.30, » 6.85.

Gef. » 49.82, » 6.39.

Weitere Untersuchungen müssen ferner dartun, ob vielleicht Dimethylbernsteinsäure vorliegt, deren Schmelzpunkt bisher zu 146° angegeben wurde, oder eventuell auch ein Gemenge von Dimethylbernsteinsäure mit Dimethyltricarballylsäure.

Aus den mitgeteilten Untersuchungen geht hervor, daß bei der Oxydation der γ -Fencholensäure mit Ozon eine wohlcharakterisierte Ketosäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ entsteht. Als nun die α -Fencholensäure aus dem α -Fencholensäurenitril in analoger Weise mit Ozon behandelt wurde, konnte ein Oxydationsprodukt isoliert werden, das unter 10 mm Druck im wesentlichen bei $140\text{--}230^\circ$ siedete, jedoch konnte aus diesem Säuregemisch keine Ketosäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ isoliert werden; im Gegenteil, das Hauptprodukt der Einwirkung von Ozon auf α -Fencholensäure siedete von $200\text{--}215^\circ$; die Untersuchung dieses Produktes wird fortgesetzt, um zu entscheiden, ob hierbei ebenfalls Dimethyltricarballylsäure bzw. eine Methylketosäure, die der Methylcamphersäure isomer ist, entsteht. Man muß folgern, daß bei dieser Verschiedenheit der Oxydationsprodukte der α - und γ -Fencholensäure chemische Verschiedenheit dieser beiden Säuren vorliegt. Die Überführung der γ -Fencholensäure in α -Fencholensäure wurde dadurch festgestellt, daß einmal die Polarisation, wie oben erwähnt, abnahm, alsdann auch dadurch, daß nach der Behandlung der γ -Fencholensäure mit Alkalien oder Säuren oder auch beim längeren bloßen Stehen bei nunmehriger Vornahme der Oxydation keine Spur der Ketosäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ mehr erhalten wurde, sondern im wesentlichen das Oxydationsprodukt vom $\text{Sdp}_{10} = 140\text{--}230^\circ$. Behalten wir diese leichte Überführbarkeit der γ -Fencholensäure in α -Fencholensäure im Auge, so dürfen wir uns auch nicht wundern, wenn bei der Darstellung des Amids bzw. Hydrochlorids dieselben Derivate erhalten werden, indem anzunehmen ist, daß die γ -Säure durch diese Reagenzien bzw. durch die höhere Einwirkungstemperatur zuvor in α -Fencholensäure umgelagert wird.

Lacton $C_{10}H_{16}O_2$ aus γ -Fencholensäure.

Das β -Fencholensäurelacton wurde von Semmler¹⁾ dargestellt durch Behandlung der β -Fencholensäure mit konzentrierter Schwefelsäure; der Schmelzpunkt des β -Lactons $C_{10}H_{16}O_2$ liegt bei 68—69°. Bei der Behandlung mit verdünnter Natronlauge in der Kälte entsteht eine Oxydihydrofencholensäure vom Schmp. 110°. Auch über das Lacton der α -Fencholensäure wurde bereits berichtet²⁾.

Behandelt man 10 g γ -Fencholensäure mit ca. 30 g konzentrierter Schwefelsäure ca. 20 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man ein indifferentes Produkt von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$, Sdp.₉ = 122—123°, Schmp. 77—78°. Diese Verbindung hat Czerny (l. c.) bereits in Händen gehabt, konnte sie jedoch nicht durch heiße Natronlauge in Lösung bringen, weshalb er Anstand nahm, sie als Lacton anzusprechen. Diese Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ ist nun in der Tat ein Lacton, wie sich aus der Behandlung mit kalter, verdünnter Natronlauge ergab, mit der es mehrere Tage hindurch geschüttelt wurde. Die dabei entstehende Säure zeigt den Schmp. 105—107°.

0.1303 g Subst.: 0.3052 g CO_2 , 0.1103 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O_3$. Ber. C 64.60, H 9.6.
Gef. » 63.88, » 9.4.

0.1197 g Subst. verbrauchten 6.5 cem $\frac{N}{10}$ -Natronlauge, während eine einbasische Säure $C_{10}H_{18}O_3$ 6.43 cem verlangt; die Säure gibt ein schwerlösliches Kupfersalz, dagegen ein leichtlösliches Silbersalz. Bei der Behandlung der Säure $C_{10}H_{18}O_3$ mit verdünnter Schwefelsäure tritt teilweise Lactonbildung ein, teilweise wird eine ungesättigte Säure $C_{10}H_{16}O_2$ gebildet vom Sdp.₁₀ = 143°, die wahrscheinlich α -Fencholensäure ist.

Aus der α -Fencholensäure wurde bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure dasselbe Lacton vom Schmp. 77—78° erhalten; wir müssen daraus folgern, daß bei der Bildung des Lactons aus der γ -Fencholensäure zunächst Invertierung in die α -Säure stattgefunden hat. Die Lactone aus der α - und γ -Fencholensäure gaben keine Schmelzpunkterniedrigung, dagegen trat mit dem Lacton aus der β -Fencholensäure vom Schmp. 68—69° eine Depression bis auf 55° ein, wenn man mit diesem Lacton jenes der α - oder γ -Fencholensäure vermischte. Der Schmelzpunkt der Oxydihydrofencholensäure $C_{10}H_{18}O_3$ aus der β -Fencholensäure lag bei 110°, während jener der Oxydihydrofencholensäure $C_{10}H_{18}O_3$ aus der α - bzw. γ -Fencholensäure, wie oben erwähnt, bei 105—107° lag.

Reduktion des γ -Lactons zum Glykol $C_{10}H_{20}O_2$.

Auch bei der Behandlung des Lactons $C_{10}H_{16}O_2$ aus der γ -Fencholensäure mit Natrium und Alkohol, um nach der Methode von

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2855 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 2853 [1906].

Semmler (l. c.) ein Glykol zu gewinnen, wurde in der Tat ein Glykol in einer Ausbeute von ca. 60 % erhalten, das den Schmp. 58—60° und den Sdp. 158—161° unter 11 mm Druck zeigte, mithin sich als identisch erwies mit jenem Glykol aus dem Lacton der α -Fencholensäure. Demnach zeigt es sich auch bei dieser Reaktion, daß die beiden Lactone aus α - und γ -Fencholensäure gleich sind, daß die Invertierung der γ - in die α -Säure schon vorher bei der Behandlung mit der konzentrierten Schwefelsäure vor sich gegangen ist. Auch das Oxyd $C_{10}H_{18}O$, das aus dem Glykol der γ -Fencholensäure erzielt wurde, zeigte sich in jeder Beziehung als identisch mit dem Oxyd »Fenchonol« der α -Reihe.

H. F. W. Semmler: Zur Konstitution des Fenchons.

Kondakow¹⁾ wendet sich in einem Artikel »Zur Chemie der Bornyl- und Fenchylalkohole« gegen die von mir aufgestellte Fenchonformel. Es ist unmöglich, an dieser Stelle ausführlich auf die Einwürfe einzugehen, die Kondakow gegen die Anschauung von Bredt (»Studie über die räumliche Konfiguration des Camphers und einiger seiner wichtigsten Derivate. Leipzig 1905«) und gegen die von mir²⁾ über die Konstitution des Isoborneols, Fenchylalkohols u. s. w. gebracht hat. Namentlich über die Konstitution des Camphers und Isoborneols muß anderweitig berichtet werden. Auch die vielen Punkte, die Kondakow gegen die von mir angenommene Konstitution des Fenchyl- und Isofenchylalkohols vorbringt, müssen in den Originalarbeiten verglichen werden; ein Gleiches gilt von der neuen Formel Kondakows über den Fenchyl- bzw. Isofenchylalkohol. Durch die von mir und meinen Mitarbeitern inzwischen erfolgten Publikationen über Abbauprodukte des Fenchons hat sich ein großer Teil der Einwürfe Kondakows von selbst erledigt. An dieser Stelle möchte ich nochmals nach wie vor im Gegensatz zu Kondakow betonen, daß wir aus den Reaktionsprodukten, die durch Einwirkung von PCl_5 bzw. HCl u. s. w. auf Alkohole wie Fenchylalkohol erhalten werden, nicht ohne weiteres auf die Konstitution des Ausgangsmaterials schließen können; es kommt den Abbauprodukten, die in schwach alkalischer oder neutraler Lösung gewonnen werden, ganz ohne Zweifel ein höherer Wert für Konstitutionsbestimmungen zu. Gerade durch solche Abbauprodukte habe ich mich bei den Konstitutionsaufklärungen der Bestandteile ätherischer Öle leiten lassen. Ich kann mich ferner nicht der Ansicht Kondakows anschließen, daß wir in dem Einwirkungsprodukt von z. B. HCl auf semicyclische doppelte Bindungen ein tertiäres Chlorid erhalten müssen, sondern durch Umlagerung können sehr wohl sekundäre Chloride entstehen. Aus diesem Grunde ist der von Kondakow vertretenen Ansicht, daß aus sekundären Alkoholen mit Vorliebe tertiäre Chloride entstehen, nicht ohne weiteres zuzustimmen. Gerade diese Verallgemeinerung, daß aus sekundären Alkoholen durch Einwirkung von PCl_5 bzw. HCl mit Vorliebe tertiäre Chloride entstehen, hat die Terpenchemie auf vielen Gebieten in den Konstitutionsaufklärungen aufgehalten und

¹⁾ Chem.-Ztg. **30**, 497 [1906].

²⁾ Chem.-Ztg. **1905**, 1313; Handb. der äther. Öle, Bd. II, I. Abt. VI, 107.

irregelitet. Erst die Zukunft wird weiterhin lehren, ob meine Formel für das Fenchon allen Reaktionen Rechnung trägt.

Zum Verständnis der oben angegebenen Derivate des Bromfenchons seien folgende Formeln angeführt:

