

diagnostische Hilfsmittel nur im Zusammenhang mit den für das Zinn typischen Nachweisreaktionen benutzt¹⁾.

Bei dieser Gelegenheit sei auch noch kurz eine vorhergehende Arbeit der HHrn. H. Meyer und R. Turnau²⁾ berührt, in der diese Autoren das von mir ausgearbeitete Verfahren zur Darstellung der Chinaldinsäure³⁾ bemängeln. Bei Einhaltung der von mir angegebenen Bedingungen erhält Hr. Meyer aus 20 g Chinaldin 1½ g Chinaldinsäure, anstatt der von mir — bei öfterer Wiederholung — stets isolierten 18 g. Wie Hr. Meyer dies fertig gebracht hat, ist mir ein Rätsel.

Auch die von Hrn. Meyer »verbesserte« Isolierung der Chinaldinsäure durch Zersetzung des von mir zuerst beschriebenen schwerlöslichen Nitrats mit der berechneten Menge Alkali scheint mir nicht recht vorteilhaft zu sein, da das so gewonnene unreine Präparat nach Hrn. Meyers eigener Angabe⁴⁾ mit daran schuld war, daß ihm die Darstellung des wahren Chinaldinsäurechlorids von Besthorn und Ibele so lange nicht gelang. Die hier gemachten Richtigstellungen bedeuten für mich das letzte Wort gegenüber Hrn. Meyer in der mir höchst unerquicklichen Chinaldinsäurechlorid-Angelegenheit.

400. A. Blumann und O. Zeitschel: Beitrag zur Oxydation des Fenchylalkohols.

(Eingegangen am 7. Juli 1909.)

Das Fenchon zeichnet sich bekanntlich oxydierenden Agenzien gegenüber durch sehr große Widerstandsfähigkeit aus und es bedarf sehr energischer Mittel, um überhaupt eine Reaktion zu bewirken. Naturgemäß erhält man dann aber nicht primäre Abbauprodukte des

¹⁾ Auf die eingangs zitierte Veröffentlichung von H. Meyer und R. Turnau hin, habe ich eine Probe meines zinnchloridhaltigen Thionylchlorids an die Firma Kahlbaum geschickt, und diese hat mir deren Zinngehalt bestätigt. Ferner konnte ich in einem Kahlbaumsehen Thionylchlorid aus der Präparatensammlung des hiesigen Laboratoriums, welches sich noch in der Originalflasche befand, ebenfalls Zinn nachweisen. Der Einwurf, daß durch einen Zufall das Zinnchlorid in mein Thionylchlorid hineingekommen sei, ist also hinfällig. Ich bin überzeugt, daß sich auch noch in anderen Laboratorien derartiges zinnhaltiges Thionylchlorid vorfinden wird.

²⁾ Monatsh. f. Chem. **28**, 157 [1907].

³⁾ Diese Berichte **39**, 2329 [1906]. ⁴⁾ Diese Berichte **42**, 1169 [1909].

Fenchons, sondern die Oxydation schreitet weiter und führt zu Produkten eines tiefer greifenden Abbauprozesses¹⁾.

Gelegentlich der Oxydation einer größeren Menge Fenchylalkohols mittels Beckmannscher Chromsäuremischung beobachteten wir nun, daß aus den Nachläufen des erhaltenen Fenchons in prozentual geringen Mengen (ca. 1—2 %) ein fester Körper auskristallisierte, der sich bei näherer Untersuchung als das Lacton der α -Oxydihydro-fencholensäure vom Schnmp. 77—78° erwies.

Dieser Körper wurde zuerst von Czerny²⁾ über das Bromfenchon und die daraus resultierende flüssige Fencholensäure hinweg dargestellt und später von Semmler³⁾ genauer untersucht. Die Ansicht Czernys, daß die bei der Behandlung des Bromfenchons mit alkoholischem Kali erhaltene Säure α -Fencholensäure sei, wurde von Semmler und Bartelt⁴⁾ widerlegt, indem von diesen Forschern nachgewiesen wurde, daß das primär entstehende, als γ -Fencholensäure bezeichnete Produkt von der α -Säure verschieden ist, obgleich es sich außerordentlich leicht in die letztere und ihre Derivate überführen läßt.

Während also die genannten Forscher das in Frage kommende Lacton nur auf einem Umwege und mittels einer doch recht gewaltsamen und wenig durchsichtigen Reaktion erhalten konnten, führte uns die einfache Oxydation mit Chromsäuremischung, wenn auch in schlechter Ausbeute, zum gleichen Ziele. Da Umlagerungen unter diesen Bedingungen kaum zu erwarten sein dürften, würde unsere Beobachtung für die Lösung der Konstitutionsfrage des Fenchons nicht wertlos sein.

Wir erwarteten nun, daß das Fenchon selbst unter analogen Bedingungen wie der Fenchylalkohol in das Lacton überzuführen sei. Dies war jedoch nicht der Fall, denn das reine Fenchon blieb selbst nach dreitägiger Behandlung mit Chromsäuremischung bei Zimmertemperatur völlig unangegriffen. Dieses Verhalten scheint die Ansicht Semmlers⁵⁾, daß das Fenchon im Entstehungszustande leichter durch Oxydationsmittel angegriffen wird, zu bestätigen.

Da es uns trotz eifrigen Suchens nicht gelang, unter den Oxydationsprodukten des Fenchylalkohols das entsprechende Lacton der

¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **263**, 134 [1891]; Gardner und Cockburn, Proc. Chem. Soc. **197**, 151 [1897/1898]; Chem. Soc. **73**, 708 [1898]; Semmler, Chem.-Ztg. **1905**, 103.

²⁾ Czerny, diese Berichte **33**, 2293 [1900].

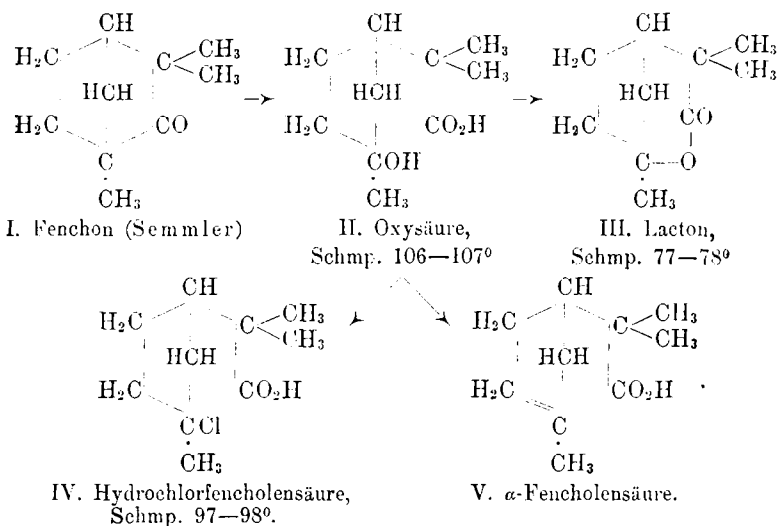
³⁾ Semmler, diese Berichte **39**, 2853 [1906].

⁴⁾ Semmler und Bartelt, diese Berichte **40**, 436 [1907].

⁵⁾ Semmler, Die ätherischen Öle, Bd. III, 573 [1906].

β -Oxydihydrofencholensäure mit Schmp. 68—69¹⁾) bzw. die Oxy-säure vom Schmp. 110²⁾) aufzufinden, wird man annehmen müssen, daß die Sprengung des Fenchonringes unter den gewählten Bedingungen nur in eindeutiger Weise im Sinne der Konstitutionsformel I (siehe unten) vor sich geht.

Zur näheren Charakterisierung unseres Lactons stellten wir daraus die zugehörige Oxy-säure³⁾, das Hydrochlorid⁴⁾ und die α -Fencholensäure⁵⁾ dar. Bezüglich der letzteren ist wohl anzunehmen, daß sie aus einem Gemisch isomerer Säuren besteht, die sich durch die Lage der Doppelbindung unterscheiden. Unter Benutzung der Semmlerschen Fenchonformel lassen sich die Verhältnisse durch folgende Formelbilder veranschaulichen:



Bei der Oxydation des Fenchylalkohols zu Fenchon entstehen übrigens auch ungesättigte Verbindungen, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

¹⁾ Mahla, diese Berichte **34**, 3777 [1901]; Semmler, diese Berichte **39**, 2855 [1906].

²⁾ Semmler, diese Berichte **39**, 3961 [1906].

³⁾ Semmler, diese Berichte **40**, 438 [1907].

⁴⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **269**, 338 [1892]; Semmler, diese Berichte **40**, 435 [1907].

⁵⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **259**, 330 [1890]; **269**, 334 [1892]; **300**, 306 [1898]; Wallach und v. Westphalen, Chem. Zentrabl. **1899**, II, 1053; Cockburn, Proc. Chem. Soc. **15**, 106 [1899] und Journ. Chem. Soc. **75**, 501 [1899]; Semmler, diese Berichte **40**, 437 [1907]; **39**, 2853 [1906].

Oxydation des Fenchylalkohols.

100 g durch mehrfaches Umlösen aus Ligroin gereinigter Fenchylalkohol vom Schmp. 45° und $[\alpha]_D = -12^\circ 42'$ wurden mit einer Mischung von 200 g Natriumbichromat, 75 g konzentrierter Schwefelsäure und 600 g Wasser durchgerührt, wobei die Temperatur nicht über 50° stieg. Das erhaltene Fenchon siedete zu 90% bei 90–93° unter 25 mm Druck. Die nun übergehenden Anteile waren teilweise ungesättigter Natur; aus der Fraktion 140–150° ließ sich durch Ausfrieren das

Oxy-dihydro-fencholensäurelacton, Schmp. 77–78°, isolieren. Ausbeute etwa 1 g.

0.2398 g Subst.: 0.6274 g CO₂, 0.2048 g H₂O.¹⁾

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.43, H 9.52.

Gef. » 71.36, » 9.55.

Die von Czerny und Semmler gemachten Angaben können wir noch durch einige Beobachtungen ergänzen. Das Lacton hat ein hervorragendes Krystallisationsvermögen. Aus Ligroin krystallisiert es in prachtvoll ausgebildeten, großen Platten, während es aus Alkohol in langen, derben Prismen herauskommt. Es ist leicht flüchtig.

1.93 g Lacton drehten in 9.377-proz. alkoholischer Lösung von $d_{17.5} = 0.8222$ im 1-dm-Rohr + 1.55°: $[\alpha]_D = +17^\circ 41'$.

Die Aufspaltung des Lactons zur Oxysäure hat Semmler²⁾ zuerst durchgeführt. Sie geht in der Wärme mit 10-proz. Kalilauge glatt vonstatten.

Oxysäure, Schmp. 106–107°.

Die Säure löst sich in der 20-fachen Menge kochenden Wassers. Über den Schmelzpunkt erhitzt, gibt sie bald Wasser ab und geht in das Lacton über. Sie ist schwach linksdrehend.

0.88 g drehten in 10.11-proz. alkoholischer Lösung von $d_{20} = 0.820$ 0.15° nach links: $[\alpha]_D = -3^\circ 13'$.

Auf Grund der Wallachschen Fenchonformel müßte die Oxysäure zu einer Ketosäure oxydiert werden können. Unsere dahin zielenden Versuche hatten indessen keinen Erfolg.

Chromsäuremischung wirkte überhaupt nicht ein, während kalte Permanganatlösung die Oxysäure nur sehr wenig angriff. In der Wärme wurde alkalische Permanganatlösung indessen bald entfärbt, aber es stellte sich heraus, daß unter völliger Aufzehrung des einen Teils der Säure der Rest unverändert geblieben war.

Ganz ähnlich verhält sich nach Tiemann übrigens auch die Oxydihydrocampholensäure bei der Oxydation³⁾. Jedenfalls steht fest, daß in der Säure ein tertiäres Hydroxyl vorliegen muß, wofür auch

¹⁾ Die Ausführung dieser Analyse nebst Kontrollanalysen verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. Dennstedt.

²⁾ a. a. O.

³⁾ Diese Berichte 30, 410 [1897].

das Verhalten der Oxyssäure verdünnter Schwefelsäure gegenüber spricht. Semmler¹⁾ hatte bemerkt, daß die Oxyssäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur teilweise Lacton zurückbildet, während die Wasserabspaltung andererseits zu einer ungesättigten Säure führt, in welcher Semmler α -Fencholensäure vermutete. Unsere Versuche haben diese Vermutung bestätigt.

25 g Oxyssäure wurden mit 100 g 25-proz. Schwefelsäure 2 Stunden gekocht, dann wurde mit Soda neutralisiert, das Lacton durch Ausäthern entfernt und die

α -Fencholensäure, Sdp₁₂. 144—146°,

ausgefällt, die aber auf Grund ihrer Darstellungsweise nicht einheitlicher Natur sein dürfte.

0.1020 g Sbst.: 0.2660 g CO₂, 0.0882 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.43, H 9.52.

Gef. » 71.14, » 9.68.

Titration: 1.38 g Sbst. erforderten 17.4 ccm $\frac{1}{2}$ -Kalilauge, ber. für eine einbasische Säure 17.6 ccm.

Durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure entsteht das Lacton vom Schmp. 77—78°²⁾, durch Schütteln mit konzentrierter Salzsäure Hydrochlorfencholensäure vom Schmp. 97—98°³⁾. Wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, gibt die Hydrochlorfencholensäure Chlorwasserstoff ab und geht in das Lacton über, während man sie umgekehrt durch Schütteln des Lactons mit konzentrierter Salzsäure gewinnen kann. Durch Behandlung mit Alkalien läßt sich leicht Salzsäure abspalten⁴⁾ und es wird Fencholensäure zurückgebildet.

Inwieweit die über das Hydrochlorid hinweg gewonnene Fencholensäure mit der aus dem Lacton erhaltenen (siehe oben) identisch ist, lassen wir dahingestellt. Wir lassen hier zum Schluß eine Zusammenstellung der Eigenschaften von auf verschiedenen Wegen erhaltenen α -Fencholensäuren folgen:

	Drehung	spcz. Gew.	Sdp.	
α -Säure	+ 30.73°	1.0069 (16°)	136—138 ₁₂ ^o	(Cockburn)
»	+ 32° 35'	—	—	(Semmler)
»	+ 35° 9'	1.0098 (15°)	144—146 ₁₂ ^o	aus Oxyssäure
»	+ 38° 4'	1.011 (15°)	142—147 ₁₂ ^o	aus Hydrochlor- fencholensäure
γ -Säure	—	1.008 (22°)	151—153 ₁₈₀	(Czerny)
»	—	1.0087 (20°)	145—146 ₁₀ ^o	(Semmler).

Hamburg-Billwärder, 6. Juli 1908. Laboratorium der Firma Anton Deppe Söhne.

¹⁾ a. a. O. ²⁾ Semmler, a. a. O. ³⁾ Wallach, a. a. O.

⁴⁾ Wallach, Ann. d. Chem. **300**, 306 [1898].