

4. Gust. Komppa und Siegfried Beckmann: Zur Kenntnis des *d,l*-Fenchylalkohols.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Helsinki, Finnland.]

(Eingegangen am 3. Dezember 1934.)

Zeitschel und Todenhöfer¹⁾ haben im Laboratorium von Schimmel & Co. in Miltitz aus amerikanischem „Pine Oil“ ein *racem.* Fenchol (Schmp. 38—39°, Schmp. des sauren Phthalats 169—169.5°, des Formiats 210°) isoliert, das sie für das Stereoisomere des lange bekannten und technisch in großen Mengen gewonnenen *d,l*-Fenchylalkohols hielten. Der eine von uns²⁾ hat jedoch schon vor längerer Zeit Angaben über *d,l*-Fenchol veröffentlicht, die mit den ausführlichen Mitteilungen von Zeitschel und Todenhöfer durchaus übereinstimmen. Da die früheren Angaben aber schwer auffindbar und in weniger zugänglichen Zeitschriften erschienen sind, schien es uns erwünscht, in Anbetracht der wachsenden technischen und wissenschaftlichen Bedeutung des Fenchylalkohols nochmals darauf hinzuweisen.

Ein Vergleich des Alkohols von Zeitschel und Todenhöfer und seiner Derivate mit Präparaten verschiedenen Ursprungs, die im hiesigen Laboratorium von dem einen von uns (Komppa) seit Jahrzehnten verarbeitet werden, zeigte die vollkommene Identität des „neuen“ Alkohols mit sehr reinem *d,l*-Fenchol. Ein im Laboratorium von Schimmel & Co. in Miltitz liebenswürdigerweise ausgeführter direkter Vergleich bestätigte diesen Befund. Abweichende (stets niedrigere!) ältere Angaben³⁾ über die Schmelzpunkte des *rac.* Fenchylalkohols und auch seiner Derivate beruhen nach unseren Beobachtungen darauf, daß schwer abtrennbare Beimengungen, wie Borneol, Iso-fenchol oder vielleicht auch das vor einigen Jahren von Achmatowicz⁴⁾ beschriebene isomere Borneol, dessen Siedepunkt dem des Fenchols sehr nahe liegt, einen niedrigeren Schmelzpunkt verursachen.

Schon 1916 hoben Komppa und Roschier⁵⁾ hervor, daß „der Schmelzpunkt des *d,l*-Fenchylphthalats in den Berichten von Schimmel & Co. (1910) zu niedrig (142—143°) angegeben“ ist.

Es seien an dieser Stelle noch einige Derivate des *d,l*-Fenchols beschrieben, von denen sich besonders das *p*-Nitro-benzoat wegen seiner leichten Darstellbarkeit und seines ausgezeichneten Krystallisations-Vermögens vorzüglich zur Identifizierung des *rac.* Fenchols eignet.

Das *d,l*-Fenchyl-*p*-nitrobenzoat ist zwar schon früher⁶⁾ kurz erwähnt worden, da es jedoch seinerzeit aus einem recht unreinen technischen Präparat gewonnen war, ist sein Schmelzpunkt zu niedrig angegeben. Es krystallisiert aus Methanol in großen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 94—95°. Es ist recht leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Methanol.

Bei der Verseifung verbrauchten 0.2456, 0.4180 g Sbst.: 8.1, 13.8 ccm n_{10} -KOH, ber. für $C_{10}H_{17}O.O.C_6H_4.NO_2$ 8.1, 13.78 ccm.

1) Journ. prakt. Chem. [2] **133**, 374 [1932]; Schimmels Ber. **1932**, 67.

2) Komppa u. Roschier, Ann. Acad. Scient. Fenn. A **7**, No. 14, 5 [1916]; C. **1917**, I 407; Komppa u. Talvitie, Ann. Acad. Scient. Fenn. A **33**, No. 11, 8 [1931]; C. **1931**, II 2074.

3) vergl. z. B. Schimmels Ber. April **1910**, 107; C. **1910**, I 1719.

4) Roczniki Chemji **6**, 804 [1926] (C. **1927**, I 3188), **8**, 55 [1928] (C. **1928**, II 443).

5) a. a. O.

6) Komppa u. Talvitie, a. a. O.

Das *d,l*-Fenchyl-naphthyl-urethan wird durch Erwärmen der berechneten Mengen Fenchol und Naphthylisocyanat, gelöst in etwas Ligroin, im zugeschmolzenen Röhrchen auf dem Wasserbade erhalten. Aus Benzol oder Methanol seidenglänzende, farblose Nadeln. Schmp. 148.5—149.5°.

0.0398, 0.0446 g Sbst.: 1.25, 1.37 ccm n_{D}^{10} -H₂SO₄ (Kjeldahl-Abderhalden).
C₂₁H₂₅ON. Ber. N 4.6. Gef. N 4.4, 4.3.

Ein krystallisiertes Cinnamat konnte nicht erhalten werden. Mehrstündiges Erhitzen von Fenchol mit Cinnamoylchlorid auf 140—170° gab ein zähflüssiges Öl, das bei 204° (8 mm) siedete und merkwürdigerweise kein Brom addierte.

Unter Berücksichtigung der Erfahrungen von Kenyon und Priston²⁾ bei der Trennung der stereoisomeren Formen des aktiven *l*-Fenchols haben wir versucht, den stereoisomeren *d,l*-Fenchylalkohol aus technischen Produkten, sowie aus Reduktionsprodukten des *d,l*-Fenchons zu isolieren, bis jetzt jedoch ohne Erfolg.

Der Schimmel & Co. A.-G. in Leipzig-Miltitz sind wir für die Übersendung von Vergleichs-Präparaten und für die Nachprüfung unserer Substanzen zu großem Dank verpflichtet.

5. O. Kruber und W. Schade: Über das 1.2-Dimethyl-naphthalin im Steinkohlenteer.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Gesellsch. für Teerverwertung m. b. H.,
Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 1. Dezember 1934.)

Im Steinkohlenteer sind bisher 4 Dimethyl-naphthaline bekannt, welche sämtlich schon vor einer Reihe von Jahren im hiesigen Laboratorium aufgefunden und seitdem hier auch präparativ dargestellt worden sind, nämlich das 1.6-, 2.6-, 2.7-¹⁾ und das 2.3-Dimethyl-naphthalin²⁾. Alle diese, mit Ausnahme des 1.6-Dimethyl-naphthalins, festen Isomeren wurden mit Hilfe von besonders gut krystallisierenden oder schwer löslichen Sulfonsäuren zur Abscheidung gebracht, soweit sie sich nicht schon durch bloßes Auskühlen und Umkrystallisieren reinigen ließen. Es war auffallend, daß weitere Isomere in der immer wieder bearbeiteten Fraktion nicht ermittelt werden konnten.

Nunmehr gelang es uns, als 5. Kohlenwasserstoff der Reihe das 1.2-Dimethyl-naphthalin (I) aufzufinden. Die Abscheidung und Reindarstellung des Kohlenwasserstoffes geschah mittels des Pikrates. Dieser bei Bearbeitung von Teeröl-Fractionen im allgemeinen nicht viel versprechende Weg konnte hier einmal mit Erfolg beschritten werden, weil das Pikrat des 1.2-Dimethyl-naphthalins sich von seinen Begleitern durch besondere Schwerlöslichkeit auszeichnet, außerdem konnte der als *o*-Körper höhersiedende Kohlenwasserstoff vorher durch eingehende Fraktionierung von den einige Grade tiefer siedenden Isomeren abgetrennt und als Öl durch mehrfach wiederholtes Auskühlen von dem gleichsiedenden, aber hochschmelzenden 2.3-Dimethyl-naphthalin abgesondert werden. Das bei der Pikrierung eben-

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **127**, 1472 [1925].

²⁾ R. Weißgerber u. O. Kruber, B. **52**, 348 [1919].

³⁾ R. Weißgerber, B. **52**, 370 [1919]; O. Kruber, B. **62**, 3044 [1929].