

3) Rutin (Quercetin-rutinosid-(3)) verhindert in Konzentrationen bis zu 1 mg in 10^7 ccm Wasser (~ 50000 Molekeln je Zelle) die Kopulation von ♂ mit ♀-Gameten von *Chlamydomonas* ohne deren Beweglichkeit herabzusetzen. Rutin aus Samen von *Rhamnus utilis*¹⁹⁾ und Rutin, das aus Blättern von *Ruta graveolens* selbst dargestellt wurde, stimmten in ihrer Wirkung überein. Alle anderen Glykoside der Flavonreihe, die oben angeführt sind, waren unwirksam. Entdeckt wurde die kopulationsverhindernde Eigenschaft an wäßr. Auszügen aus *Tabak*, in dem nach C. Neuberg und M. Kobel²⁰⁾ Rutin in beträchtlichen Mengen vorkommt.

44. Walter Hückel, Horst Kindler und Heinz Wolowski: Isomeren in der Fenchanreihe: β -Fenchol und β -Fenchylamin.

[Aus d. Chemischen Institut d. Universität und Technischen Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 26. Januar 1944.)

Von den vom Fenchon sich ableitenden Alkoholen und Aminen sind diejenigen Isomeren, die vermutlich die *endo*-Konfiguration besitzen¹⁾ und gewöhnlich als α -Verbindungen bezeichnet werden, gut bekannt. Das β -Fenchol ist schon auf zwei Wegen erhalten worden, nämlich einmal durch mühsame Trennung vom α -Fenchol aus dem bei der alkalischen Reduktion des Fenchons anfallenden, sehr α -reichen Isomerengemisch, das andere Mal durch Hydrierung des Fenchons mit Raney-Nickel, das ein an β -Fenchol reicheres Gemisch gibt²⁾. Die Angaben über die Eigenschaften des auf den verschiedenen Wegen erhaltenen β -Fenchols stimmen zwar weitgehend, aber nicht völlig überein, so daß eine Nachprüfung nicht überflüssig schien. Außerdem war auffallend, daß der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Drehung gerade in entgegengesetzter Richtung geht wie beim α -Fenchol³⁾, was eine Erweiterung des spärlichen Beobachtungsmaterials nahe legte. Das β -Fenchylamin war bislang überhaupt noch nicht bekannt; nur soviel war sicher, daß das bekannte Fenchylamin kein ganz einheitliches α -Fenchylamin gewesen ist⁴⁾.

Eigentlich findet sich schon bei O. Wallach⁵⁾ ein Hinweis auf die Uneinheitlichkeit seines Fenchylamins: Für den Schmelzpunkt der Benzoylverbindung fand er 133 bis 135°, im Gegensatz zu seinem Mitarbeiter Griepenkerl, der 89—90° angegeben hatte, und dessen Angaben er — zu unrecht — mißtraute. Griepenkerls Benzoylfenchylamin war, wie sich jetzt herausgestellt hat, fast reine α -Verbindung, da diese bei 91° schmilzt; Wallachs Verbindung, anscheinend eine Mischkrystallbildung aus α - und β -, die nur sehr schwierig weiter zu trennen ist; das reine β -Benzoylfenchylamin schmilzt bei 164°. Merkwürdigerweise ist die Drehung der Benzoylverbindung weder von Griepenkerl noch von Wallach bestimmt worden, obwohl fast alle übrigen

¹⁹⁾ B. 68, 1318 [1935].

²⁰⁾ Ztschr. Untersuch. von Lebensmitteln 72, 113 [1936].

¹⁾ W. Hückel, A. 549, 161 [1941]. Die dortige Abbild. 1 gibt die *endo*-Konfiguration richtig wieder; im Text auf S. 160 und 161 (nicht S. 162) sind dagegen die Zeichnungen *endo* und *exo* versehentlich vertauscht.

²⁾ H. Schmidt u. L. Schulz, Ber. Schimmel 1935, 97.

³⁾ J. Kenyon u. H. E. M. Priston, Journ. chem. Soc. London 127, 1472 [1925].

⁴⁾ W. Hückel u. M. Sachs, A. 498, 175 [1932].

⁵⁾ A. 263, 143 [1891]; 269, 361 [1892]; B. 24, 1557 [1891].

Derivate des Fenchylamins gemessen worden sind⁴⁾; sonst wäre, da die bei 89—90° schmelzende Verbindung stark links, das bei 133—135° schmelzende Gemisch fast gar nicht dreht, schon damals Wallach auf die Isomerie aufmerksam geworden.

Die meisten Derivate des β -Fenchols sind in allen Lösungsmitteln löslicher als die entsprechenden Verbindungen der α -Reihe. Eine Ausnahme macht das 3.5-Dinitro-benzoat, das daher zur Reindarstellung besonders geeignet ist. Beim Amin sind dagegen durchweg die Derivate des β -Fenchylamins weniger löslich und haben höhere Schmelzpunkte, wodurch die Unreinheit der von Wallach dargestellten Derivate des α -Fenchylamins ihre Erklärung findet. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Bildung wie Spaltung von Derivaten ist in der β -Reihe durchweg erheblich geringer.

β -Fenchol. (H. Kindler.)

Für die Darstellung des β -Fenchols in größerem Maßstabe kommt nur die von H. Schmidt und L. Schulz⁵⁾ angewendete Hydrierung mit Raney-Nickel als Katalysator in Betracht. Mit Platinmohr, Platinoxid nach Adams, kolloidem Platin nach Skita in verschiedenen Lösungsmitteln ließ sich Fenchon — im Gegensatz zum Fenchonoxim — auf keine Weise hydrieren.

Ausgangsmaterial war ein recht reines α -Fenchon von Schimmel u. Co., Schmp. + 5.5°, $[\alpha]_D^{20} + 62.8^\circ$. Das Raney-Nickel war aus einer bei 1400—1500° erschmolzenen Legierung von gleichen Tln. Nickel und Aluminium, die bis zur Korngröße von 80 μ zerkleinert worden war, durch langsames Eintragen in eisgekühlte 50-proz. Natronlauge hergestellt worden. Dabei erwies es sich als vorteilhaft, nicht 10 Stdn. zum Sieden zu erhitzen, sondern nur auf dem Wasserbade auf 80—90° zu erwärmen und 6 Tage unter 1-maliger Erneuerung der Lauge zu rühren. Der Katalysator wurde dann durch oftmaliges Ausrühren mit Wasser und Dekantieren ausgewaschen, mit Alkohol nachgewaschen und unter Alkohol aufbewahrt. Die Ausbeuten an Fenchol waren mit diesem Katalysator ungefähr doppelt so hoch wie mit einem durch Auskochen mit Lauge bereiteten. Der Einfluß von Druck, Temperatur und Zeitdauer der Hydrierung ist lange nicht so erheblich. Beispielsweise wurden bei 110° und 100 Atm. während 3 Stdn. 68%, während 6 Stdn. 76%, bei 120 Atm. 71 bzw. 84% Fenchol gebildet, dessen Menge durch das aus dem Reaktionsprodukt hergestellte saure Phthalat ermittelt wurde.

Das Mengenverhältnis α -Fenchol zu β -Fenchol, das sich aus der Drehung des rohen Phthalats ($[\alpha]_D + 13.3^\circ$) ergibt, ist ungefähr 1:2, weitgehend unabhängig von den Versuchsbedingungen, insbesondere auch davon, ob unverdünntes oder in Methanol gelöstes Fenchon hydriert wird.

Das rohe, zwischen 140° und 150° schmelzende saure Phthalat zeigt nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmp. 151° und die Drehung + 11.2° (in 5-proz. alkohol. Lösung); eine weitere Reinigung ist auf diesem Wege praktisch nicht mehr zu erzielen. Das durch Verseifung erhaltene β -Fenchol, Schmp. + 3°, $[\alpha]_D^{20} - 20.4^\circ$, dem noch etwa 10% α -Fenchol beigemischt sind, wird mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid in Pyridin verestert. Aus Äther umkrystallisiert, zeigt das 3.5-Dinitro-benzoat den Schmp. 157°. Das zum Vergleich hergestellte Dinitrobenzoat des α -Fenchols schmilzt bei 140.5° (aus niedrig siedendem Petroläther). Bei der lange dauernden Verseifung des Dinitrobenzoats entsteht etwas Fenchon. Deswegen wurde die letzte Reinigung des β -Fenchols über seinen sauren Oxalsäureester⁷⁾ vor-

⁴⁾ O. Wallach u. A. Binz, A. 276, 318 f. [1893].

⁵⁾ A. 549, 182 [1941]. Schmelzpunkt und Drehung sind etwas höher als dort angegeben.

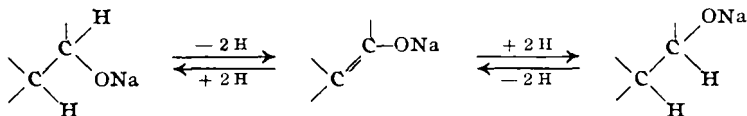
genommen, Schmp. 90° aus Äthylalkohol (Verseifung des Oxalats im Stickstoffstrom). Die Eigenschaften des β -Fenchols stimmten, was Schmelzpunkt und Dichte betrifft, mit den Angaben von Schmidt und Schulz, in der Drehung dagegen mit Kenyon und Priston überein: Sdp.₇₆₂ 200°, Schmp. + 5.6°, d_4^{20} 0.9629, n_D^{20} 1.47780, M_D 45.25, $[\alpha]_D^{20}$ —23.38°.

Die Abhängigkeit der Drehung des β -Fenchols vom Lösungsmittel ist verhältnismäßig gering und ganz anderer Art als beim α -Fenchol. Eine Sonderstellung der als Protonenacceptoren dienenden Lösungsmittel ist hier nicht vorhanden; diejenigen Lösungsmittel, die beim α -Fenchol oder Isoborneol eine extreme Stellung einnehmen, tun dies mit Ausnahme des Schwefelkohlenstoffs beim β -Fenchol nicht. Während aber α -Fenchol in Schwefelkohlenstoff am niedrigsten dreht, ist die Drehung von β -Fenchol darin am höchsten. Bei beiden Fencholen ist jedoch eine starke Abhängigkeit der Drehung von der Konzentration festzustellen, die beim α -Fenchol in einer Zunahme, beim β -Fenchol in einer Abnahme besteht. In den übrigen Lösungsmitteln ist ebenfalls eine Konzentrationsabhängigkeit der Drehung vorhanden. In Alkohol, Äther, Tetrahydrofuran und Aceton liegt dabei insofern eine Besonderheit vor, als die Drehung mit steigender Konzentration zunimmt und sich damit nicht, wie in allen bisher beobachteten Fällen, der Drehung des reinen Alkohols nähert, sondern von ihr entfernt, so daß sie bei einer etwas höheren als der hier gemessenen Konzentration ein Maximum durchlaufen muß. Im ganzen sieht es so aus, als ob in der Abhängigkeit seiner Drehung vom Lösungsmittel das β -Fenchol eher einem Kohlenwasserstoff als einem Alkohol vergleichbar ist, was bei der starken Abschirmung des Hydroxyls in ihm auch verständlich erscheint. Die niedrigste Drehung zeigt das β -Fenchol in verd. alkohol. Lösung.

Eine Umlagerung des α - und β -Fenchols ineinander über das Alkoholat unter Bedingungen, unter denen sich sonst Alkoholate stereoisomerer Alkohole ineinander umlagern, konnte nicht verwirklicht werden.

Zwei α - und β -Fenchol-Gemische von verschiedener Zusammensetzung — a) 76.6% α - und 23.4% β -Fenchol, $[\alpha]_D$ —14.1°, b) 83% α - und 17% β -Fenchol, $[\alpha]_D$ —13.07, — wurden in mehreren Versuchen mit je 10 g, in 100 ccm Dekalin gelöst, durch etwas mehr als die berechnete Menge Natrium ins Alkoholat verwandelt und im Sandbad 30 Stdn. unter Durchleiten eines mit Pyrogallol gewaschenen Stickstoffstromes auf 230—240° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Dekalins im Vak. wurde das Fencholat zersetzt und das Fenchol ausgeäthert. Das destillierte Fenchol zeigte bei verschiedenen Ansätzen nicht ganz die gleiche Drehung, etwa —10°; Ursache war ein geringer auch durch den Geruch feststellbarer Gehalt an Fenchon. Deshalb wurde das Fenchol mit Phthalsäureanhydrid verestert und der von Neutralteilen befreite rohe Phthalester verseift. Das so erhaltene Fenchol zeigte genau die gleiche Drehung wie das Ausgangsmaterial (Differenz in $[\alpha]_D$ höchstens 0.1°).

Es sieht also so aus, als ob für die Alkoholatumlagerung die Gegenwart von α -ständigem Wasserstoff erforderlich ist, so daß eine Dehydrierung zum Enolat des Ketons und eine Wiederhydrierung dieses Enolats zum Alkoholat möglich ist, auch dem Schema:



Tafel 1.

Drehungen des β -Fenchols: $t = 20.6^\circ$, $l = 2$ dm (beim β -Fenchol selbst 0.5 dm).

Lösungsmittel	c	α						$[\alpha]$								
		C	D	Hg	F	Hg	C	D	Hg	F	Hg					
β -Fenchol	—	656.3	589.3	546.3	486.1	435.8	656.3	589.3	546.3	486.1	435.8	—17.90°	—23.38°	—26.90°	—34.90°	—43.62°
Schwefelkohlenstoff	3.828	—1.85°	—2.38°	—2.80°	—3.63°	—4.57°	—24.16°	—31.09°	—36.57°	—47.42°	—59.69°	—22.65°	—28.58°	—33.76°	—44.07°	—57.40°
	10.310	—4.59°	—5.79°	—6.84°	—9.05°	—11.63°	—22.65°	—28.58°	—33.76°	—44.07°	—57.40°	—22.39°	—28.06°	—33.59°	—41.49°	—55.98°
Cyclohexan	3.796	—1.70°	—2.13°	—2.55°	—3.15°	—4.25°	—22.39°	—28.06°	—33.59°	—41.49°	—55.98°	—21.03°	—26.68°	—31.33°	—40.82°	—51.49°
	8.060	—3.39°	—4.30°	—5.05°	—6.58°	—8.30°	—21.03°	—26.68°	—31.33°	—40.82°	—51.49°	—20.88°	—26.99°	—31.14°	—39.69°	—50.07°
Benzol	4.094	—1.71°	—2.21°	—2.55°	—3.25°	—4.10°	—20.88°	—26.99°	—31.14°	—39.69°	—50.07°	—19.75°	—25.42°	—30.97°	—39.27°	—49.09°
	8.556	—3.38°	—4.35°	—5.30°	—6.72°	—8.40°	—19.75°	—25.42°	—30.97°	—39.27°	—49.09°	—20.70°	—25.87°	—30.19°	—38.81°	—48.30°
Äther	4.058	—1.68°	—2.10°	—2.45°	—3.15°	—3.92°	—20.70°	—25.87°	—30.19°	—38.81°	—48.30°	—20.98°	—26.40°	—30.97°	—39.86°	—48.80°
	7.652	—3.21°	—4.04°	—4.74°	—6.10°	—7.47°	—20.98°	—26.40°	—30.97°	—39.86°	—48.80°	—20.13°	—25.69°	—30.01°	—38.78°	—50.15°
Tetrahydrofuran	4.048	—1.63°	—2.08°	—2.43°	—3.14°	—4.06°	—20.13°	—25.69°	—30.01°	—38.78°	—50.15°	—20.95°	—26.32°	—31.47°	—40.57°	—52.53°
	8.738	—3.66°	—4.60°	—5.50°	—7.09°	—9.18°	—20.95°	—26.32°	—31.47°	—40.57°	—52.53°	—20.96°	—26.04°	—31.12°	—40.02°	—47.25°
Aceton	3.936	—1.65°	—2.05°	—2.45°	—3.15°	—3.72°	—20.96°	—26.04°	—31.12°	—40.02°	—47.25°	—21.13°	—26.46°	—31.36°	—40.25°	—50.79°
	8.162	—3.45°	—4.32°	—5.12°	—6.57°	—8.39°	—21.13°	—26.46°	—31.36°	—40.25°	—50.79°	—20.72°	—24.96°	—29.30°	—37.76°	—51.00°
Tetrachlorkohlenstoff	4.608	—1.91°	—2.30°	—2.70°	—3.48°	—4.70°	—20.72°	—24.96°	—29.30°	—37.76°	—51.00°	—20.07°	—24.65°	—29.03°	—37.72°	—50.01°
	7.648	—3.07°	—3.77°	—4.44°	—5.77°	—7.65°	—20.07°	—24.65°	—29.03°	—37.72°	—50.01°	—18.96°	—23.60°	—27.78°	—36.24°	—45.67°
Propylbromid	5.616	—2.13°	—2.65°	—3.12°	—4.07°	—5.13°	—18.96°	—23.60°	—27.78°	—36.24°	—45.67°	—17.31°	—23.08°	—26.55°	—33.47°	—41.55°
Äthylalkohol	4.332	—1.50°	—2.00°	—2.30°	—2.90°	—3.60°	—17.31°	—23.08°	—26.55°	—33.47°	—41.55°	—18.52°	—24.08°	—27.55°	—34.00°	—45.80°
	7.206	—2.67°	—3.47°	—3.97°	—4.90°	—6.60°	—18.52°	—24.08°	—27.55°	—34.00°	—45.80°					

Tafel 1.

Drehung von Derivaten. $l = 2$ dm, 20.6°. Sbst. auf 5 ccm Lösungsmittel.

Derivat	Schmp.	aus	mg Sbst.	Lösungs- mittel	α	$[\alpha]_D$
Saures Phthalat, rombi- sche flache Parallelepi- pede	154°	verd.	248.1	Alkohol	+ 1.01°	+ 10.18°
		Alkohol	256.3	Benzol	+ 1.02°	+ 9.95°
p-Nitro-benzoat, verfilzte Nadeln	81°	Petroläther 30—50°	249.5	Alkohol	+ 1.08°	+ 10.82°
			252.0	Benzol	+ 1.08°	+ 10.71°
			250.7	Cyclohexan	+ 0.98°	+ 9.77°
3.5-Dinitro-benzoat, gelb- liche Blättchen	157°	Äther	200.2	Benzol	+ 0.27°	+ 3.34°
			384.9	Benzol	+ 0.50°	+ 3.25°
Neutrales Oxalat, mono- kline Säulen mit rhombi- schem Querschnitt	90°	Alkohol	208.5	Alkohol	+ 0.87°	+ 10.43°
			205.2	Benzol	+ 0.68°	+ 8.28°
			212.1	Cyclohexan	+ 0.79°	+ 9.32°
Saures Succinat, radial- strahlige Aggregate von Säulen	44°	Petroläther 30—50°	208.0	Alkohol	— 0.15°	— 1.80°
			199.1	Benzol	— 0.20°	— 2.51°
			197.1	Cyclohexan	— 0.22°	— 2.79°
α -Fenchol						
3.5-Dinitro-benzoat, gelb- liche, weiche, verfilzte Nadeln	141°	Petroläther 30—50°	254.0	Benzol	— 1.87°	— 18.40°

 β -Fenchylamin. (H. Wolowski.)

Das nach Wallach aus Fenchon und Ammoniumformiat über das Formylfenchylamin dargestellte Fenchylamin und das durch Reduktion des Fenchonoxims mit Natrium und Alkohol gewonnene bestehen ganz überwiegend aus α -Fenchylamin; ihr Gehalt an β -Fenchylamin ist, wie aus der Gleichheit der Drehung der Hydrochloride und der Formylverbindung hervorgeht, ungefähr derselbe. Nachdem auf dem weiter unten beschriebenen Wege das reine β -Fenchylamin und dessen Derivate gewonnen worden sind, läßt sich dieser Gehalt zu rund 5% berechnen. Etwas günstiger ist das Verhältnis bei der katalytischen Hydrierung des Fenchonoxims in Eisessig mit Platinmohr; je rascher sie verläuft, desto mehr β -Fenchylamin entsteht. Aber selbst wenn man etwa gleiche Mengen Oxim und Platinmohr (z. B. 5 g Oxim, 4 g Platin, 20 ccm Eisessig, Dauer 24 Std.) nimmt, kommt man nicht über einen Gehalt von 20%. Am vorteilhaftesten ist eine Hydrierung mit Raney-Nickel in alkohol. Lösung unter Druck: 10 g Oxim, 10 g Raney-Nickel, 30 ccm Methanol, 100 Atm., Dauer 2 Stunden. Sie gibt ein etwa 50% β -Amin enthaltendes Gemisch, aus dem etwa 25—30% der Gesamtmenge über die Benzoylverbindung rein herausgearbeitet werden können. Die Verhältnisse liegen hier also ganz anders als in der Camphanreihe, wo bereits die Reaktion von Campher und Ammoniumformiat zum größeren Teil und die katalytische Hydrierung fast ausschließlich Isobornylamin liefert. Auch die Trennung der Isomeren ist nicht auf die gleiche Weise wie dort durchzuführen. Bei dem nicht auf katalytischem Wege gewonnenen Isomeren-gemisch ist sie fast aussichtslos. Eine fraktionierte Krystallisation der Hydrochloride gibt nur ganz geringe Drehungsunterschiede, aus denen sich wenig entnehmen läßt, weil die Drehungen an sich gering sind und die Drehungen der beiden Isomeren sich nur um etwa 5° unterscheiden. Aus der Formylverbindung erhält man durch Umkrystallisieren aus Petroläther vom Sdp.

50—70° das oktaedrische Krystalle bildende α -Formylderivat leicht rein, Schmp. 114—116°, Enddrehung $[\alpha]_D$ —64.6° in Alkohol, —40.0° in Chloroform (Wallach —36.95°). Aus den Mutterlaugen kommen stets unscharf schmelzende Krystallfraktionen heraus, von denen eine bei 64—70° schmelzende die kleinste beobachtete Drehung —21.5° in Alkohol aufwies⁶⁾; weiter kommt man aber nicht. Bei der Benzoylverbindung erreicht man verhältnismäßig leicht in den am schwersten löslichen Fraktionen den von Wallach angegebenen Schmelzpunkt 133—135°, der einem Gehalt von etwa 35% β -Formylfenchylamin entspricht, aber bei den geringen davon anfallenden Mengen ist ein Weiterkommen außerordentlich mühsam. Aus dem Isomerengemisch, das durch katalytische Hydrierung anfällt, ist jedoch die Menge der um 130° schmelzenden Fraktionen so groß, daß man von ihnen aus durch häufiges Umkrystallisieren aus Petroläther ohne allzu große Verluste zum reinen β -Benzoylfenchylamin, Schmp. 164°, gelangt.

Es ist vorteilhaft, bereits bei der Herstellung der Benzoylverbindung aus dem Isomerengemisch die verschiedene Benzoylierungsgeschwindigkeit der Isomeren zu einer teilweisen Trennung zu verwerten. Bei der Benzoylierung mit Benzoesäureanhydrid in Äther geht stets nur ein Teil in die Benzoylverbindung über, der Rest fällt als benzoesaures Salz an. Die beim ersten Ansatz erhaltene Benzoylverbindung ist auch bei einem aus etwa gleichen Mengen beider Isomeren bestehenden Amingemisch ziemlich reine α -Benzoylverbindung; in dem benzoesauren Salz ist das β -Isomere stark angereichert.

Sehr eigenartig ist das Verhalten von Gemischen der α - und β -Benzoylverbindung beim Krystallisieren aus Petroläther; sie zeigen nämlich andere Krystallformen als die Komponenten. Eine Molekülverbindung zwischen beiden liegt nicht vor, weil der Schmelzpunkt mit zunehmender Konzentration an β -Benzoylverbindung kontinuierlich ansteigt. Es sieht eher so aus, als bildeten sich innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches Mischkrystalle zwischen beiden Isomeren aus, deren Krystallform von denen der reinen Isomeren verschieden ist. Das bei 91° schmelzende α -Benzoylfenchylamin⁷⁾ ist in Petroläther leicht löslich und kommt aus ihm in voluminösen Massen heraus, die hartnäckig Mutterlauge festhalten. Sind dagegen etwa 25—40% β -Benzoylfenchylamin zugegen, so erhält man stattdessen wohl ausgebildete Krystallplättchen, die wahllos durcheinanderliegen. Diese hat wahrscheinlich Wallach, der leider eine nähere Beschreibung der von ihm erhaltenen Krystalle nicht gibt, in Händen gehabt. Bei noch höherem β -Gehalt bilden sich fächerförmig angeordnete, scharfe Nadeln aus, die, je mehr man sich dem reinen β -Benzoylfenchylamin nähert, mehr und mehr seidigen Glanz bekommen und schließlich zu biegsamen Pädchen werden, die rein bei 164° schmelzen.

Die reinen Derivate des α -Fenchylamins wurden aus dem durch 6-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure gespaltenen α -Formylfenchylamin dargestellt, die des β -Fenchylamins aus der durch 5-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170—180° im Bombenrohr gespaltenen Benzoylverbindung.

β -Formylverbindung: Aus 2 g Amin und 0.8 g wasserfreier Ameisensäure während 15 Stdn. auf dem Wasserbade.

α - und β -Acetylverbindung: Aus Amin und Essigsäureanhydrid in äther. Lösung während 15—20 Stdn. bei Zimmertemperatur.

α -Propionylverbindung: Aus 2 g Amin, 0.8 g Propionylchlorid in äther. Lösung.

α - und β -Benzoylfenchylamin: Aus 1.6 g Amin, 0.8 g Benzoesäureanhydrid in Äther während 12 bzw. 24 Stdn.; Auskochen des Rohproduktes mit Natronlauge.

Die Abhängigkeit der Drehung vom Lösungsmittel ist vor allem bei den beiden Formylverbindungen auffallend groß, aber auch bei Acetyl-

⁶⁾ Dies entspricht einem Gehalt von erst 26% β -Formylfenchylamin.

⁷⁾ Es ist inzwischen auch von H. L. Dickinson u. A. W. Ingersoll, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 2477 [1939], dargestellt worden, die Schmp. 90.2° und $[\alpha]_D$ 24.43. angeben.

und Benzoylverbindungen erheblich; verhältnismäßig gering ist sie beim α -Propionylfenchylamin. Eine geringe Konzentrationsabhängigkeit ist bei den daraufhin untersuchten Derivaten meistens vorhanden; ziemlich groß ist sie beim α -Acetylfenchylamin in Benzol. Das α - wie das β -Formylfenchylamin zeigt in allen Lösungsmitteln Mutarotation, die schon Wallach an der α -Verbindung beobachtet hat; schon nach 30 Min. (nicht erst 12 Stdn., wie Wallach angibt) ist die Drehung konstant geworden. Worauf die Mutarotation zurückzuführen ist, läßt sich noch nicht sagen. Eine Tautomerie der Carbonamidgruppe ist deswegen als Ursache unwahrscheinlich, weil sämtliche übrigen acylierten Fenchylamine die Erscheinung nicht zeigen. Vielleicht findet eine Drehung der Formylgruppe um die N—C-Bindung statt, die bei voluminöseren Gruppen aus sterischen Gründen nicht mehr möglich ist.

Tafel 3.

Derivate des α -Fenchylamins. $l = 2$ dm, 20° .

Derivat und Schmp.	Lösungsmittel	c	α_D	$[\alpha]_D$
Hydrochlorid	Wasser	4.000	-0.35°	-4.5°
Formyl-115.5° (Enddrehungen) (Wallach 114°; -36.95° in CHCl_3) ...	Alkohol	4.000	-5.17°	-64.63°
	Chloroform	4.000	-3.20°	-40.00°
	Benzol	4.000	-2.73°	-34.12°
Aus Petroläther Oktaeder oder große flache Rhomben	Tetrachlorkohlenstoff	2.010	-0.54°	-13.43°
Acetyl- 99° (Wallach 99° -46.62° in CHCl_3)	Alkohol	4.000	-4.81°	-60.13°
		2.036	-2.42°	-59.44°
Aus wenig Äther bei 0°; läßt sich aus anderen Lösungsmitteln sehr schlecht umkrystallisieren.....	Chloroform	4.000	-4.57°	-57.13°
		2.026	-2.35°	-58.00°
	Benzol	5.068	-5.17°	-51.01°
		4.000	-4.13°	-51.64°
		3.080	-3.38°	-54.87°
	Cyclohexan	2.000	-2.27°	-56.75°
		4.000	-3.60°	-45.00°
		3.040	-2.82°	-45.33°
2.032	-1.94°	-47.74°		
Propionyl- 124° (Wallach 123°; -53.16° in CHCl_3)	Chloroform	4.072	-4.88°	-59.91°
	Alkohol	4.060	-4.70°	-57.88°
Aus Petroläther prächtige hexagonale Säulen von 3—4 cm Länge	Benzol	4.050	-4.52°	-55.80°
	Cyclohexan	4.016	-4.24°	-52.79°
Benzoyl- 91° (Griepenkerl 89—90°)	Chloroform	6.000	-3.53°	-29.64°
		4.000	-2.40°	-30.00°
		2.000	-1.25°	-31.25°
	Cyclohexan	4.000	-2.22°	-27.69°
		2.000	-1.22°	-30.38°
Aus wenig Methanol kleinere Kryställchen	Alkohol	1.000	-0.61°	-30.50°
		6.056	-3.00°	-24.77°
		4.000	-2.00°	-25.00°
	Benzol	2.018	-1.04°	-25.77°
		6.008	-2.50°	-20.80°
		4.000	-1.66°	-20.78°
		2.016	-0.85°	-21.09°

