

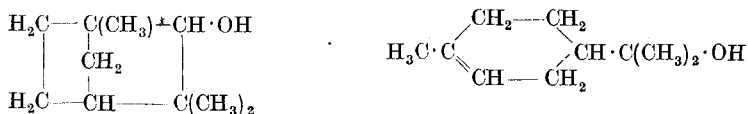
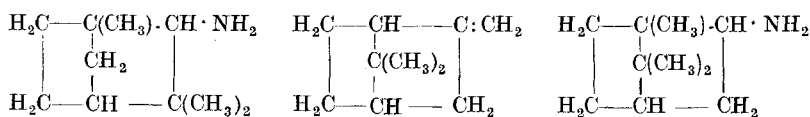
7. Walter Hückel: Die Umsetzung des α -Fenchylamins mit Salpetriger Säure. (Änderungen des Molekülbaus bei chemischen Reaktionen, VI. Mitteil.)

(Unter Mitarbeit von Heinz Wolowski.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 3. April 1946.)

Fenchylamin, und zwar sterisch nicht einheitliches α -Fenchylamin (I), ist bereits von O. Wallach¹⁾ mit Salpetriger Säure umgesetzt worden. Wallach stellte bei dieser Umsetzung die Bildung von α -Fenchen (II) (in der damaligen Bezeichnung Wallachs *D,l*-Fenchen), das von anderen Fenchenen ganz frei war, und von Limonen fest; daneben entstandene Verbindungen alkoholischer Natur hat er nicht untersucht. Da das Fenchylamin im Bau einem Pinakolinalkohol entspricht, wie das Bornyl- und Isobornylamin (III), war es im Hinblick auf den Verlauf von Umlagerungsreaktionen von Interesse festzustellen, ob das bei der Reaktion als Zwischenstufe anzunehmende Fenchyl-Ion ebenso vollständig Umlagerungen erleidet wie das Bornyl- und Isobornyl-Ion bei der Umsetzung von Bornylamin und Isobornylamin mit Salpetriger Säure.



Das ist nicht der Fall. Aus sterisch vollkommen einheitlichem α -Fenchylamin entstehen: Reines α -Fenchen, α - und β -Fenchol (IV) in ungefähr gleichen Mengen und α -Terpineol (V). Wohl findet also wie beim Bornylamin die Aufspaltung eines Ringes des bicyclischen Systems statt, die hier wie dort zum α -Terpineol führt, aber überwiegend bleibt, soweit kein Kohlenwasserstoff gebildet wird, das Kohlenstoffgerüst erhalten, und es findet unter teilweiser Waldenscher Umkehrung eine Substitution von NH_2 durch OH statt. Bei der Kohlenwasserstoffbildung tritt eine Retropinakolin-Umlagerung ein wie bei den beiden Aminen der Campherreihe; aber anders als dort war ein dem Kohlenwasserstoff im Kohlenstoffgerüst entsprechender tertiärer Alkohol, dessen Bildung der des Camphenhydrats entsprochen hätte, nicht in nachweisbarer Menge aufzufinden.

Von Wallachs Ergebnissen unterscheidet sich — abgesehen davon, daß wir unser Augenmerk auf die Reaktionsprodukte von Alkoholcharakter richteten — der von uns gemachte Befund insofern, als wir keine nachweisbare Menge Limonen fanden. Wallachs Limonen muß wohl aus α -Terpineol sekun-

¹⁾ A. 362, 181 [1908].

där durch Wasserabspaltung entstanden sein, ist also danach kein primäres Reaktionsprodukt. Das ist um so wahrscheinlicher, als wir in essigsaurer Lösung mit dem Acetat gearbeitet haben, während Wallach das Hydrochlorid in schwach salzsaurer Lösung umgesetzt hat, wobei die Mineralsäure im Gegensatz zur Essigsäure wasserabspaltend gewirkt haben kann.

Beschreibung der Versuche.

Aus 42.5 g α -Fenchylamin-hydrochlorid wurde das Amin in Freiheit gesetzt, in 180 cem 10-proz. Essigsäure gelöst und mit einer konz. Lösung von 19 g Natriumnitrit versetzt. Es fiel zunächst das schwerlösliche Nitrit aus, das durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter Stickstoffentwicklung zerfiel. Das Reaktionsprodukt wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet, nachdem entstandene Acetate durch 3-stdg. Erwärmen mit methylalkohol. Kalilauge auf dem Wasserbade verseift worden waren; nicht umgesetztes Amin war nicht vorhanden. Bei der Destillation unter 14 Torr wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

	I	II	III	IV	V (Rückstand)
Sdp. ₁₄	42—45°	55—93°	94—97°	98—101°	
$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$	-19°	+22°	+31°	+64°	
Menge in g	7	2	16	10	3

Fraktion I, α -Fenchon: Bei Zerlegung in 4 gleich große Fraktionen zeigten die einzelnen Fraktionen nur geringfügige Unterschiede in der Drehung; die ersten beiden hatten $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: -31.7°, die letzte -29°. Aus dieser wurde schließlich eine im Geruch etwas an Limonen erinnernde Fraktion von $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: -1.2° herausgearbeitet (etwa 1 g aus 100 g Reaktionsprodukt aus mehreren Ansätzen); da aber Limonen +125° dreht, und eine Inaktivierung nicht eingetreten ist, kann der Gehalt des α -Fenchens an Limonen nur außerordentlich gering sein. Aus den ersten Fraktionen wurde durch Destillation über Natrium reines α -Fenchon von folgenden Eigenschaften gewonnen: Sdp.₁₅ 48—49°; $d_{4}^{19.5}$ 0.8678; α_{D}^{20} : -15.21° (0.5-dm-Rohr); daraus $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: -32.75°.

Fenchendibromid: Schmp. 87—88°; α_{D}^{19} : +3.54° (in Essigester $c=4.11$, 2 dm); daraus $[\alpha]_{\text{D}}^{19}$: +43.04° (Qvist +43.00°).

α - und β -Fenchol: Durch wiederholte Fraktionierung der Fraktionen II, III und IV wurden zwei Fraktionen mit der Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: +2° und +70° herausgearbeitet; die niedrig drehende war schwach, die hoch drehende stark ungesättigt. Die erstere wurde nochmals fraktioniert, bis die Hauptmenge Sdp.₁₅ 82—87°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: -9.6° hatte. Sie wurde mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid in Pyridin verestert und das erhaltene Gemisch von Dinitrobenzoaten (Rohschmp. 100—102°) zunächst aus Petroläther umkrystallisiert, wodurch das Dinitrobenzoat des α -Terpineols entfernt wurde. Danach war der Schmelzpunkt auf 130—138° gestiegen; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: -7.1° in Benzol, was einem Gemisch von etwa gleichen Teilen α - und β -Fenchol-dinitrobenzoat entspricht. Dieses Gemisch wurde abwechselnd aus Petroläther und Äther umkrystallisiert, bis schließlich die Dinitrobenzoate des α - und β -Fenchols fast rein erhalten wurden:

α -Fenchol-dinitrobenzoat: Schmp. 139—140°; α_D^{19} : -0.68^0 ($c = 2.08$ in Benzol, 2 dm); daraus $[\alpha]_D^{19}$: -16.3^0 .

β -Fenchol-dinitrobenzoat: Schmp. 150—153°; α_D^{19} : $+0.11^0$ ($c = 1.94$ in Benzol, 2 dm); daraus $[\alpha]_D^{19}$: $+2.85^0$.

Misch-Schmelzpunkte mit den reinen Dinitrobenzoaten aus Fenchol (α -Verb.: Schmp. 140.5°, $[\alpha]_D^{20}$: -18.4^0 ; β -Verb.: Schmp. 157°, $[\alpha]_D^{20}$: $+3.3^0$) zeigten keine Erniedrigung.

α -Terpineol: Die etwa $+70^0$ drehende Fraktion wurde noch mehrmals fraktioniert, bis sie den Sdp. 99—101° und $[\alpha]_D^{20}$: $+84^0$ hatte. Sie erstarrte dann zum größten Teil im Eisschrank. Die Krystalle wurden abgenutscht und durch Sublimation gereinigt. Schmp. 40—41°. α_D^{17} : $+13.12^0$ ($c = 6.628$ in Alkohol, 2 dm); $[\alpha]_D^{17}$: $+98.4^0$; α_D^{17} : $+10.58^0$ ($c = 4.728$ in Benzol, 2 dm); $[\alpha]_D^{17}$: $+111.6^0$. Für aus Bornylamin mit Salpetriger Säure erhaltenes α -Terpineol war früher²⁾ $[\alpha]_D^{20}$: $+96.7^0$ in Alkohol, $+107.0^0$ in Benzol gefunden worden.

3.5-Dinitrobenzoat: Seidenglänzende Nadelchen aus Petroläther, Schmp. 97°. α_D^{19} : $+1.15^0$ ($c = 2.004$ in Benzol, 2 dm); $[\alpha]_D^{19}$: $+28.6^0$. Keine Schmp.-Erniedrigung mit α -Terpineol-dinitrobenzoat aus Bornylamin.

Tertiäre Nitroverbindung: Aus den Destillationsrückständen der Terpincolfraktionen und dem Rückstand V wurde ein gelbliches stickstoffhaltiges Öl vom Sdp. 115 bis 116° herausdestilliert. Der Stickstoffgehalt war mit 9.4% etwas höher, als sich für eine Mononitroverbindung $C_{16}H_{17}O_2N$ berechnet. Das Öl war gesättigt und in Alkalien unlöslich. Da eine Gewinnung der Nitroverbindung durch Destillation wegen der geringen Menge aussichtslos erschien, wurde sie mit Palladium-Tierkohle-Katalysator in Alkohol. Lösung hydriert, das basisch riechende Reaktionsprodukt über das Hydrochlorid isoliert und in Äther mit Benzoesäureanhydrid umgesetzt. Die Benzoylverbindung desamins bildet drusenförmig angeordnete Krystalle und schmilzt bei 152.5°.

α_D^{18} : -0.92^0 ($c = 0.858$ in Chloroform, 2 dm), daraus $[\alpha]_D^{18}$: -53.61^0 .

$C_{17}H_{23}ON$. Ber. N 5.45. Gef. N 5.44

8. Walter Hückel: Ringerweiterung bei der Oxydation von Camphen. (Änderungen des Molekülbaus bei chemischen Reaktionen, VII. Mittel.)

(Unter Mitarbeit von Hans Günter Kirschner.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 3. April 1946.)

Die Oxydation des Camphens mit alkalischem Permanganat liefert bekanntlich Camphencamphersäure. Daraufhin ist, weil bei Permanganatoxydationen Umlagerungen sehr selten sind, für das Camphen ernstlich die Formel mit endocyclischer Doppelbindung an Stelle der heute mit völliger Sicherheit festgestellten Struktur mit semicyclischer Doppelbindung in Betracht gezogen worden. Den dem Camphen isomeren Kohlenwasserstoff hat später P. Lipp dargestellt. Übergänge vom Camphen in die Reihe dieses Kohlenwasserstoffs sind im übrigen nur vereinzelt bekannt geworden; es ist daher auch noch nicht klar, auf welchem Wege die Oxydation des Camphens mit Permanganat zur Camphencamphersäure führt.

²⁾ A. 528, 57 [1937].