

WALTER HÜCKEL und HANS ROHRER  
Alkoholyse von Toluolsulfonsäureestern, VI<sup>1)</sup>  
 **$\alpha$ - und  $\beta$ -Fenchol-toluolsulfonat**

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 23. Dezember 1959)

$\beta$ -Fenchol-toluolsulfonat, Schmp. 73.5–74°, wird erstmalig rein dargestellt. Die früher als solches angesprochenen Präparate vom Schmp. 93° oder 94° bestanden grobenteils aus  $\alpha$ -Fenchol-toluolsulfonat, das mit  $\beta$ - und wahrscheinlich auch etwas Racemat verunreinigt war. Es ist zersetzlich; seine Solvolysegeschwindigkeit ist der des *cis*-Isopropylcyclopentanol fast gleich und übertrifft die des  $\alpha$ -Isomeren um mehr als das 2000fache. Letzteres reagiert am langsamsten von allen bisher untersuchten Toluolsulfonaten.

Das Toluolsulfonat des  $\beta$ -Fenchols ist vor längerer Zeit <sup>2a, b)</sup> als recht stabil gegenüber solvolytischen Einflüssen beschrieben worden. Wenn man aber die verschiedentlich vorhandenen Parallelen zwischen *cis*-2-substituierten Cyclanolen und den *exo*-Formen bicyclischer Terpene einerseits und den *trans*-2-substituierten Cyclanolen und den *endo*-Formen andererseits in Erwägung zieht, muß eine solche Beständigkeit überraschen. Nachdem nun WINSTEIN und Mitarbb.<sup>3)</sup> bei der Acetolyse von *exo*- und *endo*-Norborneol ein Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von rund 350 : 1 gefunden haben, schien eine Nachprüfung der damals nur qualitativen Beobachtung und einer späteren, an einem uneinheitlichen Präparat vorgenommenen kinetischen Messung<sup>4)</sup> durch exakte kinetische Messungen dringend geboten. Diese sollte gleichzeitig in den größeren Rahmen der Solvolyse- und Umlagerungsreaktionen von stereoisomeren, bicyclischen Terpenverbindungen, zumal *endo-exo*-Isomeren, gestellt werden. Die am  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fenchol gewonnenen Ergebnisse mögen jedoch vorweg veröffentlicht werden, da sich herausgestellt hat, daß das seinerzeit untersuchte Toluolsulfonat des  $\beta$ -Fenchols in Wirklichkeit dasjenige des  $\alpha$ -Fenchols gewesen ist.

Zwar war schon seinerzeit<sup>2a)</sup> die außerordentliche Ähnlichkeit des als  $\beta$ -Toluolsulfonat angesprochenen Esters mit dem  $\alpha$ -Toluolsulfonat, sowie das Fehlen einer Schmelzpunktdepression mit diesem aufgefallen. Doch weil auch sonst<sup>5)</sup> festgestellt worden ist, daß Derivate des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fenchols keine charakteristischen Schmelzpunktdepressionen zu geben brauchen, schien das Ausbleiben einer solchen kein Einwand gegen die Verschiedenheit des vermeintlichen  $\beta$ -Toluolsulfonats vom Schmp. 94° vom  $\alpha$ -Isomeren mit dem Schmp. 96°

1) V. Mitteil.: W. HÜCKEL und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 624, 142 [1959].

2) a) W. HÜCKEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 805, und zwar S. 807 [1944]; b) W. HÜCKEL und H. KINDLER, Chem. Ber. 80, 197, und zwar S. 200 [1947].

3) S. WINSTEIN, B. K. MORSE, E. GRUNWALD, H. W. JONES, J. CORSE, D. TRIFAN und H. MARSHALL, J. Amer. chem. Soc. 74, 1127 [1952].

4) W. HÜCKEL und H. D. SAUERLAND, Liebigs Ann. Chem. 592, 190 und zwar S. 201, 204, 207 [1955]. Die dort ausgesprochene Vermutung einer Umlagerung  $\beta \rightarrow \alpha$  während der Solvolyse erledigt sich nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit.

5) Vgl. die Bemerkung von P. HIRSIJÄRVI und N. J. TOIVONEN (E. PULKKINEN und H. TOIVONEN), Suomen Kemistilehti B 23, 15 und zwar S. 16 [1950].

(später<sup>4)</sup> wurden 99° gefunden) aus einem über das Oxalat gereinigten  $\alpha$ -Fenchol zu sein, zumal auch ein erheblicher Drehungsunterschied —  $[\alpha]_D^{20}$ : —17.2° gegenüber —26.62° in Benzol, mehrfach bestätigt, — vorhanden war.

Nunmehr wurde das wahre  $\beta$ -Toluolsulfonat vom Schmp. 73.5—74° bekannt und als sehr zersetzlich befunden; es dreht stark nach rechts (+31° in Benzol). Für die niedrigere Drehung des Präparates vom Schmp. 94° bleiben nur zwei Möglichkeiten übrig: Entweder enthielt es eine geringe Menge (nach der Drehung etwa 15%)  $\beta$ -Toluolsulfonat, das durch Mischkristallbildung mit  $\alpha$ -Toluolsulfonat stabilisiert sein mußte, oder eine Beimengung von rund 10% des Antipoden vom  $\alpha$ -Toluolsulfonat, entspr. 20% Racemat, oder beides. Nach der Ausbeute von 30% an Ester hätte das als reines  $\beta$ -Fenchol angesehene Ausgangsmaterial noch rund 30%  $\alpha$ -Fenchol enthalten müssen.

Für einen geringen Gehalt an  $\beta$ -Fenchol spricht die Drehungsänderung bei der Solvolyse eines bei 93° schmelzenden, uneinheitlichen Präparates in Äthanol bei 50°, durch die schon nach wenig mehr als 1 Stde. der nicht solvolysierte Ester die Drehung des  $\alpha$ -Esters fast erreicht hat<sup>4)</sup>. Die aus der Anfangsgeschwindigkeit errechnete, mit einem Fragezeichen versehene „Konstante“ der Alkoholyse bei 30°,  $5.5 \cdot 10^{-6}$  Sek.<sup>-1</sup>, ist nach den neuen Messungen immerhin nur um den 4. Teil zu klein, ebenso ist das Verhältnis  $k_{\beta} : k_{\alpha} \approx 1400$  nicht zu sehr von dem jetzt auf >2000 zu schätzenden verschieden. Die seinerzeit<sup>4)</sup> vermutete Umlagerung  $\beta$ - →  $\alpha$ -Toluolsulfonat hat bei der Solvolyse sicher nicht stattgefunden.

Darüber hinaus kann auch die Gegenwart von Racemat nicht als ausgeschlossen gelten, zumal der Drehwert des nicht solvolysierten Esters auch nach Stunden nicht ganz den des  $\alpha$ -Esters erreicht hatte. Ein Racematgehalt ist deswegen möglich, weil das zur Gewinnung des  $\beta$ -Fenchols benutzte Fenchon nur gelegentlich<sup>6)</sup> die hohe Drehung  $[\alpha]_D^{20}$ : +63° besaß, sonst aber nur 61—62°, entspr.  $\alpha_D^{20}$ : +58—59°<sup>7a,b)</sup>. Das würde einem Gehalt von 2—3% des Antipoden entsprechen. Aus welchem Fenchon seinerzeit<sup>2a,b)</sup>  $\beta$ -Fenchol gewonnen worden ist, und ob nicht auch „annähernd reines“  $\beta$ -Fenchol der Firma SCHIMMEL<sup>8)</sup> mit- verwendet worden ist, läßt sich heute nach dem Verlust aller Laboratoriumsunterlagen nicht mehr feststellen.

Ein Gehalt von 30% an  $\alpha$ -Fenchol in den seinerzeit mit Toluolsulfochlorid umgesetzten Präparaten muß aber überraschen, da sie aus dem durch Druckhydrierung erhaltenen, an  $\beta$ -Fenchol reichen Gemisch über drei Derivate hinweg gereinigt worden waren: Erst saures Phthalat, dann 3.5-Dinitrobenzoat und schließlich neutrales Oxalat. Nun haben zwar inzwischen P. HIRSIJÄRVI und N. J. TOIVONEN<sup>5)</sup> gefunden, daß das Schmelzdiagramm der sauren Phthalate von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fenchol ein Maximum bei rund 70% aufweist, was einer Molekülverbindung 2 $\beta$ :1 $\alpha$  entsprechen würde, so wie eine solche später auch beim  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formylfenchylamin beobachtet worden ist<sup>7b)</sup>. Aber dann hätte auch das bei 157° schmelzende 3.5-Dinitrobenzoat eine solche gewesen sein müssen, da das 3.5-Dinitrobenzoat des optisch reinen  $\alpha$ -Fenchols bei 141° schmilzt. Und schließlich muß dann auch das anscheinend einheitliche Kristalle bildende, neutrale Oxalat vom Schmp. 90° entweder wieder eine Molekülverbindung oder ein gemischter Ester von  $\alpha$  +  $\beta$ -Fenchol gewesen sein. Diese Serie von „Reinigungen“ ließ im Verein mit der Feststellung, daß das aus dem Oxalat erhaltene  $\beta$ -Fen-

6) W. HÜCKEL, H. KINDLER und H. WOLOWSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 197 und zwar S. 221 [1944].

7) a) P. HIRSIJÄRVI und N. J. TOIVONEN, i.c.<sup>5)</sup> S. 17 ( $\alpha_D$  + 57.95° und —59.16°), sowie eigene Erfahrungen mit Präparaten der Firmen SCHIMMEL & Co. und DRAGOCO, z. B. b) W. HÜCKEL und U. STRÖLE, Liebigs Ann. Chem. 585, 162 und zwar S. 193 [1954]; dort ist S. 195 die Isolierung des *racem.*  $\beta$ -Benzoylfenchylamins beschrieben.

8) W. HÜCKEL, Liebigs Ann. Chem. 549, 82 und zwar S. 183 [1941].

chol einen scharfen Schmp. von  $+5.6^\circ$  besaß und auch sonst in seinen anderen Eigenschaften mit den Literaturangaben übereinstimmte, keinen Zweifel an seiner Einheitlichkeit mehr aufkommen.

Dennoch hat hier eine Täuschung vorgelegen, deren Ursache bei den einzelnen Derivaten zu klären, einer weiteren Untersuchung vorbehalten sein soll, die in Angriff genommen ist. Daß sie vorgelegen haben muß, schien sich bereits mit ziemlicher Sicherheit aus den Untersuchungen finnischer Forscher<sup>9)</sup> zu ergeben, die ein  $\beta$ -Fenchol mit dem hohen Drehwert  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-33.8^\circ$  gegenüber früher  $-23.4^\circ$  in Äthanol erhalten konnten. Wegen der im (+)-Fenchon enthaltenen 2–3% (–)-Fenchon, d. i. 5–6% Racemat, mußte jedoch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß das  $\beta$ -Fenchol mit der niedrigeren Drehung Racemat enthalten hat. Tatsächlich stört ein solcher Racematgehalt die Reinigung von Derivaten durch Kristallisation erheblich, wie sich früher schon beim Benzoyl- $\beta$ -fenchylamin gezeigt hat<sup>7b)</sup>.

Die Möglichkeit einer Reindarstellung des  $\beta$ -Fenchols ergab sich dadurch, daß bei der Reduktion des Fenchons nach MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY<sup>5,7a)</sup> ein an  $\beta$ -Fenchol sehr reiches Fencholgemisch entsteht. Hiermit gelangt man nach der  $\beta$ -Seite hin über das offenbar kritische Verhältnis 2:1 hinaus, das nach den früheren Beobachtungen<sup>6)</sup> ungefähr dem Ergebnis der Druckhydrierung entspricht; letzteres ist allerdings heute wohl zuungunsten des  $\beta$ -Fenchols auf vielleicht 3:2 zu reduzieren. Diesmal wurde aus dem rohen Reduktionsprodukt, das schon  $[\alpha]_D$ :  $-28.0^\circ$  aufwies, gleich das neutrale Oxalat mit Oxalylchlorid bereitet und durch Kristallisation aus Äthanol gereinigt, was gleichwohl außerordentlich mühsam war. Dabei wurden drei Fraktionen erhalten, von denen zwei nach weiterem Umkristallisieren den Schmelzpunkt nicht mehr änderten:

Schmp.  $120-121^\circ$ ,  $[\alpha]_D$  (in Äthanol):  $+49.0^\circ$

Schmp.  $90-91^\circ$ ,  $[\alpha]_D$  (in Äthanol):  $+22.7^\circ$

Die letztere ist allem Anschein nach mit dem früher beschriebenen Oxalat vom Schmp.  $90^\circ$  identisch, das freilich wegen seiner geringeren Drehung ( $+10.4^\circ$ <sup>6)</sup> noch nicht ganz einheitlich gewesen sein oder einen Mischkristall gebildet haben kann.

Das Oxalat vom Schmp.  $120-121^\circ$  ergab bei der Verseifung Nadeln vom Schmp.  $42-43^\circ$ , die einem sehr reinen Hydrat des  $\beta$ -Fenchols<sup>5)</sup> entsprechen. Bei der Destillation wurde ein wasserfreies (–)- $\beta$ -Fenchol mit  $[\alpha]_D$ :  $-30.9^\circ$  erhalten, dessen Drehung der des reinen (+)-Fenchols der finnischen Chemiker sehr nahe kommt.

Das Oxalat vom Schmp.  $90-91^\circ$  lieferte bei der Verseifung ebenfalls Kristalle des  $\beta$ -Fencholhydrates, die aber zerfließlich waren und keinen scharfen Schmelzpunkt besaßen. Das daraus bereitete wasserfreie Fenchol drehte  $-26.3^\circ$ . Es kann sich danach nicht um das gemischte Oxalat  $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>OOC-COO- $\beta$ -C<sub>10</sub>H<sub>17</sub> handeln, da  $\alpha$ - +  $\beta$ -Fenchol 1:1 nur etwa  $-22^\circ$  drehen dürften. Die Drehung entspricht ungefähr wieder dem Verhältnis 2 $\beta$ :1 $\alpha$ . Ob diese Mischung vorliegt, oder ob das Oxalat vom *racem*- und *meso*-Oxalat des *racem*- $\beta$ -Fenchols etwas enthält, soll noch untersucht werden. Das Oxalat des  $\alpha$ -Fenchols hat fast den gleichen Schmp.,  $92-93^\circ$ , dreht aber  $-54.6^\circ$ .

Aus einem  $-30.8^\circ$  drehenden  $\beta$ -Fenchol erhaltener *p*-Toluolsulfonsäureester schmolz bei  $73-74.0^\circ$  (Zers.) und besaß ein  $[\alpha]_D$ :  $+31.1^\circ$  in Benzol. Er ist sehr zersetzlich. Die Kinetik seiner Äthanalyse ließ erkennen, daß er keinen  $\alpha$ -Ester enthielt (s. Tab.).

<sup>9)</sup> Privatmittel. von Prof. N. J. TOIVONEN und übersandtes Präparat 1956.

Ergebnisse der kinetischen Messungen  
am Toluolsulfonat des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fenchols ( $k$  in  $\text{Sek.}^{-1}$ )

		ungesätt. K.-W. einschl. Cyclofencholen etwa		Aktivierungsenergie $q$ kcal/Mol
<i>Äthanolyse von <math>\alpha</math>-Fenchol-toluolsulfonat</i>				
$k_{60}$	$k_{75}$	60°	75°	
3.38; $3.40 \cdot 10^{-7}$ *)	2.32; $2.22 \cdot 10^{-6}$ *)	30%	35%	29.5
3.32; $3.32 \cdot 10^{-7}$ **)	2.32; $2.37 \cdot 10^{-6}$ **)			30.0
<i>Äthanolyse von <math>\beta</math>-Fenchol-toluolsulfonat</i>				
$k_{30}$	$k_{40}$	30°	40°	
$2.14 \cdot 10^{-5}$ *)	$7.74 \cdot 10^{-5}$ *)	50%	—	24.2
$2.36 \cdot 10^{-5}$ **)	$8.42 \cdot 10^{-5}$ **)			24.0
<i>Methanolyse von <math>\alpha</math>-Fenchol-toluolsulfonat ***)</i>				
$k_{60}$ *)	$k_{60}$ **)	K.-W. %		
$5.43 \cdot 10^{-7}$	$5.93 \cdot 10^{-7}$	30%		

\*) Intervallkonstanten.

\*\*) Auf Anfangskonzentration bezogen.

\*\*\*) Die Untersuchung der Reaktionsprodukte ist im Gange.

Das Toluolsulfonat des  $\alpha$ -Fenchols gehört mit seiner Konstanten  $k_{60} = 0.34 \cdot 10^{-6}$   $\text{Sek.}^{-1}$  bei der Äthanolyse zu den am langsamsten solvolysierenden Toluolsulfonaten; es reagiert nur halb so schnell wie das bisher langsamste vom 1<sup>c</sup>.4<sup>f</sup>-Dimethyl-cyclohexanol-(2<sup>f</sup>) B. Die Aktivierungsenergie der Solvolyse übersteigt aber diejenige dieses Alkohols um gut 2.5 kcal/Mol und kommt an die hohen Aktivierungsenergien von 31 kcal/Mol beim Menthol und Isomenthol heran, die aber ihrerseits wegen erheblich größerer Aktionskonstanten rascher reagieren, das Menthol bei 60° rund 7mal so rasch. Das Toluolsulfonat des  $\beta$ -Fenchols gehört umgekehrt zu den am raschesten reagierenden, bleibt allerdings hinter dem Neoisomenthol ( $k_{30} = 37 \cdot 10^{-6}$   $\text{Sek.}^{-1}$ ) und *cis*-1-tert.-Butyl-cyclohexanol-(2) ( $28.4 \cdot 10^{-6}$   $\text{Sek.}^{-1}$ ) zurück. Es paßt ausgezeichnet in die Reihe *cis*-substituierter Cyclopentanoole; die Übereinstimmung mit dem *cis*-1-Isopropyl-cyclopentanol-(2) ( $k_{30} = 21.9 \cdot 10^{-6}$   $\text{Sek.}^{-1}$ ;  $k_{40} = 77 \cdot 10^{-6}$   $\text{Sek.}^{-1}$ ) ist auch hinsichtlich der innerhalb der Fehlergrenzen gleichen Aktivierungsenergie — 24 gegenüber 23.6 kcal/Mol — verblüffend.

Das Verhältnis der Solvolysesgeschwindigkeiten des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Toluolsulfonats könnte nur durch eine gewagte Extrapolation gewonnen werden. Wenn man das Cyclohexanoltoluolsulfonat als Vergleichssubstanz zu Grunde legt, läuft bei 30° das  $\beta$ -Toluolsulfonat über 200mal so schnell, bei 60° das  $\alpha$ -Isomere nur mit etwa  $1/12$  der Geschwindigkeit. Das gibt, ohne Berücksichtigung der unterschiedlichen Aktivierungsenergien, das Verhältnis  $\beta : \alpha > 2500$ . Das ist das größte, das bisher bei einem Isomerenpaar beobachtet worden ist. Dennoch würde der Unterschied der Aktivierungsenergien, rund 5.5 kcal/Mol, allein noch ein größeres Verhältnis bedingen. Im Vergleich mit substituierten Cyclohexanolen und Cyclopentanolen ergibt sich eine glatte Einordnung des  $\beta$ -Fenchols in die Cyclopentanreihe, während das  $\alpha$ -Fenchol sogar in der Cyclohexanreihe eine Ausnahmestellung einnimmt. Nicht die *exo*- $\beta$ -Form verhält sich also anomal, sondern die *endo*- $\alpha$ -Form. Vielleicht geht man

nicht fehl, die Ursache dafür in der sehr erschwerten Annäherung eines Lösungsmittelmoleküls von der Seite der Brücke her zu sehen, welches nur selten die an dem relativ frei stehenden veresterten Hydroxyl ziehenden Lösungsmittelmoleküle in der richtigen Weise zu unterstützen vermag. Untersuchungen an anderen *endo-exo*-Isomeren sollen darüber Aufschluß geben.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Reduktion von (+)-Fenchon mit Aluminiumisopropylat*

Das als Ausgangsmaterial dienende (+)-Fenchon der Firma DRAGOCO, Holzminden, hatte  $\alpha_D^{20}$ : +58.45°, enthielt also nur wenig Racemat. Die Drehung war nach 6 Tage langem Kochen mit konz. Salpetersäure fast unverändert, +58.04°; daraus  $[\alpha]_D^{20}$ : +61.5°. Schmp. +5.9°.

Die Reduktionsbedingungen waren etwas andere als bei HIRSIÄRVI und TOIVONEN<sup>5)</sup>. 40.8 g 2 mal i. Hochvak. frisch dest. *Aluminiumisopropylat* wurden in 500 ccm *Isopropylalkohol* gelöst und in einem Kolben, der mit Claisen-Aufsatz, Destillierkolonne mit durch Umlaufthermostaten auf 65° gehaltenem Kühlfänger, absteigendem Kühler sowie mit Tropftrichter versehen war, zu gelindem Sieden erhitzt; eine Lösung von 30.4 g *Fenchon* in 50 ccm *Isopropylalkohol* wurde langsam zutropfen gelassen. Nach 558 Stdn., in deren Verlauf der abdestillierende *Isopropylalkohol* laufend ersetzt wurde, destillierte kein Aceton mehr über. Der *Isopropylalkohol* wurde nun i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Eis und verd. Schwefelsäure versetzt und nach einiger Zeit ausgeäthert. Erhalten wurden 20 g (66% d. Th.) vom Sdp.<sub>12</sub> 76.5–77°, Schmp. +5°,  $n_D^{20}$  1.4777, nach dem UV-Spektrum ketonfrei.  $\alpha_D^{20}$ : –0.59° (1 dm; 0.2095 g in 10 ccm absol. Äthanol), daraus  $[\alpha]_D^{20}$ : –28.2°.

Der gleiche Ansatz gab bei 888 Stdn. Reaktionsdauer ein Reaktionsprodukt mit  $n_D^{20}$  1.4778,  $\alpha_D^{20}$ : –1.15° (1 dm; 0.4099 g in 10 ccm), daraus  $[\alpha]_D^{20}$ : –28.0°.

Eine nachträgliche Isomerisierung des Fenchols zum niedriger drehenden  $\alpha$ -Fenchol findet also nicht statt. Bei nur 450 Stdn. Reaktionszeit wurde ein Produkt mit  $\alpha_D^{20}$ : –1.18° (1 dm; 0.4643 g in 10 ccm), daraus  $[\alpha]_D^{20}$ : –25.6°, erhalten, das noch Spuren von Keton enthielt.

Nach HIRSIÄRVI und TOIVONEN<sup>5)</sup> sollte die Reduktion bereits nach 380 Stdn. beendet sein, doch besaß die Hauptfraktion des Fenchols jener Autoren nur die Drehung  $\alpha_D^{20}$ : –23°, die sich nach Reinigung über das saure Phthalat auf –29.4° (in Substanz) erhöhte. Das Produkt dürfte daher noch etwas Fenchon von entgegengesetztem Drehsinn enthalten haben.

### *Reinigung des $\beta$ -Fenchols, Schmp. 5°, $\alpha_D$ : –28°, über das neutrale Oxalat*

47 g  $\beta$ -Fenchol wurden in einem Gemisch von 100 ccm Äther und 100 g trockenem Pyridin gelöst und allmählich unter Eiskühlung mit 19.4 g Oxalylchlorid versetzt. Ungeachtet der heftigen Reaktion wurde erst nach 8 Tagen durch Eingießen in eisgekühlte Schwefelsäure, Waschen mit verd. Salzsäure, Natriumcarbonatlösung und Wasser aufgearbeitet. Das in einer Menge von 50 g erhaltene Rohprodukt schmolz zwischen 90 und 116°. Oftmaliges Umkristallisieren führte zu einer Trennung in 3 Fraktionen:

	Menge	Schmp. °C	$\alpha$ (1 dm)	g in 10 ccm absol. Äthanol	$[\alpha]_D^{20}$
1. Frakt.	23 g (50%)	120–121	+3.17°	0.6480	+49.0°
2. Frakt.	17 g (36%)	90–91	+1.23°	0.5422	+22.7°
3. Frakt.	7 g (14%)	70–89	+0.39°	0.5286	+7.5°
	$\alpha$ -Fenchol (zum Vergleich)	92–93	–3.45°	0.6323	–54.6°

Kinetische Messungen<sup>10)</sup>

Für das  $\alpha$ -Fenchol-toluolsulfonat in Äthanol ist eine Meßreihe bei 60°, für das  $\beta$ -Fenchol-toluolsulfonat die bei 30° vollständig wiedergegeben.

Temp.	g Ester je 100 ccm	Zeit (Min.)	umgesetzter Ester mg/5 ccm	Umsatz %	ungesätt. % des Umsatzes	K <sub>1</sub> -W. % des Umsatzes	RG-Konst. $k \cdot 10^7$ ( $k_1^*$ )	(Sek. <sup>-1</sup> ) $k_A^{**}$	
60°	1.5426	4305	6.34	8.2	2.9	35	3.31	3.32	
		11490	15.77	20.4	7.5	37	3.30	3.32	
		20160	25.45	33.0	—	—	3.34	3.31	
		31705	36.14	46.8	16.1	34.5	3.39	3.32	
		45740	46.32	60.0	—	—	3.39	3.34	
		59020	53.99	70.0	16.8	24	—	3.40	3.40
60°	1.5400	Mittelwerte		etwa 30		3.40 ± 0.05 · 10 <sup>-7</sup> ;	3.32 ± 0.00 · 10 <sup>-7</sup>		
75°	1.5407	Mittelwerte		etwa 25		3.38 ± 0.08 · 10 <sup>-7</sup> ;	3.32 ± 0.02 · 10 <sup>-7</sup>		
			43.00	55.8	20.1	36	2.22 ± 0.09 · 10 <sup>-6</sup> ;	2.37 ± 0.11 · 10 <sup>-6</sup>	
60°	1.3910	17345	31.13	44.7	11.4	27.5	5.43 ± 0.26 · 10 <sup>-7</sup> ;	5.93 ± 0.19 · 10 <sup>-7</sup>	
30°	617.0	30	1.66	5.4	[4.9]	[90]	2.58	3.07	
		90	4.25	13.8	[10.6]	[77]	2.47	2.74	
		180	7.58	24.6	12.8	52	2.29	2.61	
		270	10.29	33.4	16.7	50	1.93	2.50	
		360	12.33	40.0	19.6	49	2.31	2.36	
		420	13.81	44.8	22.4	50	1.85	2.35	
		480	14.91	48.4	24.2	50	2.36	2.29	
		540	16.21	52.55	24.2	46	1.57	2.30	
		1440	24.59	79.7	33.8	—	—	1.84	—
		Mittelwerte				50		2.14 ± 0.12 · 10 <sup>-5</sup> ;	2.36 ± 0.12 · 10 <sup>-5</sup>
40°	210.0	195	6.38	60.8	—	—	[7.74 ± 0.38 · 10 <sup>-3</sup> ];	8.42 ± 0.26 · 10 <sup>-5</sup>	

\*<sub>1</sub>  $k_1$  Intervallkonstanten \*\*<sub>1</sub>  $k_A$  auf Anfangskonzentration bezogen

<sup>10)</sup> Zur Methodik vgl. l. c. <sup>1)</sup>, S. 194. Bei der Titration des ungesättigten Kohlenwasserstoffs nach KAUFMANN wird eventuell gebildetes Cyclofenchol mit erfaßt.

Die Oxalate verbrauchten bei der Titration keine Lauge.

$C_{22}H_{34}O_4$  (362.5) Ber. C 72.98 H 9.46

1. Frakt. Gef. C 72.96 H 9.30 2. Frakt. Gef. C 73.10 H 9.44

*Verseifung*: 15 g Oxalat, Schmp. 90–91°, wurden in 100 ccm 8-proz. Kalilauge eingetragen und unter Stickstoff bei 65° verseift. Schon nach kurzer Zeit sublimierte das *Hydrat des  $\beta$ -Fenchols* in den Rückflußkühler. Zugabe von 5 g Kaliumhydroxyd führte die Verseifung zu Ende. Nach dem Erkalten befand sich ein Teil des Verseifungsproduktes als schmierige Masse auf der Lauge, die Nadeln im Kühler waren zerfließlich. Das mit Petroläther aufgenommene Reaktionsprodukt wurde i. Vak. destilliert.

20 g Oxalat, Schmp. 120–121°, wurden ebenso, nur von vornherein, mit 20-proz. Kalilauge verseift. Die sublimierten Kristalle waren fest und schmolzen bei 42–43°.

*Toluolsulfonat des  $\beta$ -Fenchols*: 3 g  $\beta$ -Fenchol wurden in 4.7 g trockenem Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 3.7 g *p*-Toluolsulfochlorid versetzt. Nach 3 Wochen wurde Eiswasser zugegeben, ausgeäthert und der Äther mehrmals mit verd. Salzsäure, Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Der nach Trocknen und Absaugen des Äthers verbleibende krist. Rückstand wurde 2 mal vorsichtig (<40°) aus Petroläther (30–50°) umkristallisiert. Erhalten wurden 2.4 g (40% d. Th.) vom Schmp. 73.5–74° (Zers. und Braunfärbung).  $\alpha_D^{20}$ : +0.65° (0.2092 g in 10 ccm Benzol; 1 dm); daraus  $[\alpha]_D^{20}$ : +31.1°.

Aktivierungsenergien  $q$  in kcal/Mol bei der Äthanolyse der Toluolsulfonate von

$\alpha$ -Fenchol:  $q_{75/60}$  aus  $k_I$  29.5; aus  $k_A$  30.0

$\beta$ -Fenchol:  $q_{40/30}$  aus  $k_I$  24.2; aus  $k_A$  24.0

Die Reaktionsprodukte der Solvolyse von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Toluolsulfonat sollen im einzelnen noch präparativ untersucht werden.

## HANS-DIETRICH STACHEL

### Oxalyl-keten-*O,N*-acetale und Oxalyl-ketenaminale

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 23. Dezember 1959)

Oxalyl-keten-*O,N*-acetale lassen sich aus Oxalyl-ketenacetal und Ammoniak oder Aminen herstellen. Oxalyl-ketenaminale sind nur von sekundären Aminen erhältlich. Es werden Eigenschaften, UV- und IR-Spektren sowie die Hydrolyse zu Amidien der 3,4-Dioxo-adipinsäure beschrieben.

Ketenacetale lassen sich durch längeres Erhitzen mit Aminen zu *N*-Analogen umsetzen<sup>1)</sup>. Entsprechende Umsetzungen mit Acyl-ketenacetalen scheinen dagegen bisher noch nicht beschrieben worden zu sein. Die im folgenden angeführten Umsetzungen von Oxalyl-ketenacetal<sup>2)</sup> mit Aminen dürften daher allgemeinere Bedeutung haben.

Die Umsetzungen verlaufen, ganz anders als bei einfachen Ketenacetalen, mit außerordentlicher Leichtigkeit und praktisch quantitativ. Bereits bei Raumtempera-

<sup>1)</sup> S. M. McELVAIN und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **62**, 1281 [1940]; **67**, 202 [1945].

<sup>2)</sup> H.-D. STACHEL, Chem. Ber. **93**, 756 [1960].