

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Helsinki
(Suomi, Finnland)

Zur Chemie der synthetischen Diterpene, I Dimerisation der Fenchene mit Tonkatalysatoren: β -Difenchene

Von N. J. Toivonen, V. Alfthan, L. H. Bökk, M. I. Erich
und E. K. Heino

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 25. April 1941)

Heute kennt man eine große Anzahl von Diterpenen, die zum Teil in der Natur vorkommen, zum Teil künstlich aus Terpenen oder Terpenderivaten durch Dimerisation oder auf anderem Wege dargestellt worden sind. Einige der natürlichen Diterpene sind krystallisiert, alle bisher durch Dimerisation der Terpene dargestellten dagegen nur flüssige Substanzen. Daß unsere Kenntnisse über die Konstitution und die Bildungsprozesse der künstlichen, „synthetischen“ Diterpene noch sehr mangelhaft sind, ist wohl zum großen Teil auf die geringe Krystallisationsfähigkeit und die dadurch erschwerte Reindarstellung dieser Diterpene und ihrer Derivate zurückzuführen.

Im folgenden wird über ein Diterpen berichtet, das durch Behandlung der verschiedenen Fenchene u. a. mit aktivierten Tonkatalysatoren bei gewöhnlicher Temperatur entsteht. Unseres Wissens stellt es das erste krystallisierte und deshalb sicher einheitliche Diterpen dar, das durch Dimerisation der Terpene erhalten worden ist.

Schon früher hat O. Zeitschel¹⁾ ein Diterpen der Fencheneihe erhalten, als er das Fenchol der d-Fenchonreihe (D, l-Fenchylalkohol)

¹⁾ O. Zeitschel, Bericht der Schimmel & Co. 1929, 323; C. 1930, I, 62.

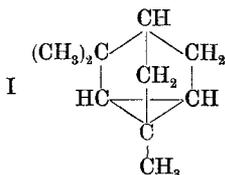
mit Zinkchlorid und etwas Benzol bei 125° erwärmte. Das so gebildete „1-Difenchene“ war flüssig, Sdp.₄ 158°, Sdp.₇₅₁ 321—325°, $d_{15}^0 = 0,9488$, $n_D^{20} = 1,50762$, $\alpha_D = -5,15^\circ$. — Andere Eigenschaften dieses Diterpens sind von Zeitschel nicht erwähnt worden.

Ähnliche flüssige Difenchene haben wir während unserer Arbeiten an der Methylsanten-(ϵ -Fenchen-)bildung¹⁾ aus Fenchol mit vielen verschiedenen Katalysatoren erhalten, in besonders großer Menge durch Erhitzen des Fenchols mit Floridaerde oder Phosphorsäure. Ein durch Erhitzen des Fenchols mit Aluminiumphosphat gebildetes Difenchene wurde zusammen mit den Herren P. Haapala und J. E. Savolainen im Jahre 1930 untersucht. Die Hauptfraktion desselben siedete bei 173—176°/12 mm und hatte nach den Verbrennungsanalysen genau die Zusammensetzung C₂₀H₃₂. Die physikalischen Eigenschaften stimmten mit denen des Difenchens von Zeitschel ziemlich gut überein.

Die durch längeres Erhitzen von Fenchol mit Floridaerde, Kaolin usw. gebildeten flüssigen Diterpene enthalten auch Kohlenwasserstoffe mit einem kleineren Gehalt an Wasserstoff; die Zusammensetzung der niedriger siedenden Teile entspricht dann der Formel C₂₀H₃₀. Hiermit steht wohl im Zusammenhang, daß die dabei entstehenden Monoterpene, besonders wenn sie bei Temperaturen über 200° mit den genannten Katalysatoren behandelt worden sind, auch Dihydroterpene, C₁₀H₁₈, enthalten. — Über diese Dinge wird jedoch erst später genauer berichtet.

Das β -Difenchene und seine Darstellung

Viel besser als aus Fenchol gelingt die Darstellung der Difenchene durch Behandlung der fertigen Fenchene bei gewöhnlicher Temperatur mit aktivierten Tonmineralien. Schon früher²⁾ ist mitgeteilt worden, daß das Cyclofenchene (I) mit



¹⁾ Vgl. z. B. N. J. Toivonen u. E. Tikkanen, Suomen Kemistilehti 2, 169 (1929); C. 1931, II, 2150; N. J. Toivonen, Suomen Kemistilehti (A) 6, 56 (1933); Suomen Kemistilehti (B) 9, 15 (1936); C. 1936, II, 3802.

²⁾ N. J. Toivonen, Suomen Kemistilehti (B) 9, 15 (1936); C. 1936, II, 3802; Suomen Kemistilehti (A) 9, 75 (1936); C. 1937, I, 3968; Pohjoismainen (19. skandinaavinen) luonnontutkijain kokous Helsingissä elokuun 11—15 pnä 1936, toimintakertomus Helsinki 1936, S. 377. [Nordische (19. skandinavische) Naturforscherversammlung in Helsinki den 11.—15. August 1936, Verhandlungsbericht Helsinki 1936, S. 377.]

aktivierter Floridaerde bei Zimmertemperatur versetzt, schnell und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung polymerisiert wird. Etwas später¹⁾ bemerkten wir, daß, wenn man ein reines, optisch aktives Cyclofenchene einige Zeit mit aktiviertem Floridin oder finnischem Ton bei Zimmertemperatur schüttelt, neben einem flüssigen Dimerisierungsprodukt auch ein kristallines Diterpen gebildet wird. Dasselbe kristalline Diterpen wurde auf dieselbe Weise auch aus dem α -Fenchene (XXIII) erhalten. Bald erwies es sich, daß auch das δ -Fenchene (II) sowie das Gemisch aus den schwer zu trennenden β - und γ -Fenchenen (XIV bzw. XV) — alle optisch aktiv — dasselbe kristallisierte Diterpen auf die genannte Weise geben. Bei der nahen Verwandtschaft des β - und γ -Fenchens erscheint also die Schlußfolgerung als berechtigt, daß aus allen eigentlichen Fenchenen unter den geschilderten Bedingungen dasselbe kristallisierbare Diterpen gebildet wird. Auf Grund seiner Konstitution und Bildungsweise, die im folgenden klargelegt werden, wollen wir es als β -Difenchene bezeichnen.

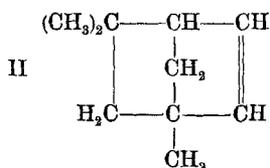
Die Dimerisation der Fenchene mit aktivierten Tonmineralien kann, wie in dem Versuchsteil näher beschrieben wird, sowohl ohne als auch unter Zusatz von indifferenten Lösungsmitteln (Petroläther, Benzol u. a.) ausgeführt werden. Im ersten Falle wird die Dimerisation durch das Krystallisieren des Reaktionsproduktes beendet. Im letzteren Falle wird der Dimerisationsprozeß mit Vorteil polarimetrisch verfolgt und rechtzeitig abgebrochen. Zuletzt wird der Katalysator von der gelösten Substanz abfiltriert, das Lösungsmittel und die restlichen Monofenchene mit Wasserdampf abgeblasen, die zurückgebliebene Substanz in Äther aufgenommen und das Dimerisationsprodukt durch Vakuumdestillation von den höher siedenden Polymerisationsprodukten getrennt. Das nach einigem Stehen kristallisierende optisch aktive β -Difenchene (Schmp. 83°) wird von dem flüssigen Teil abfiltriert und aus Äthylalkohol umkristallisiert.

Die racemische Form des β -Difenchens (Schmp. 57°) haben wir durch Zusammenmischen gleicher Teile der aktiven Komponenten dargestellt. Durch direkte Dimerisation der racemi-

¹⁾ Suomen Kemistilehti (A) 10, 49 (1937).

schen Fenchene ist seine Darstellung bzw. seine Isolierung von dem gebildeten flüssigen Gemisch noch nicht gelungen; über die vermutlichen Gründe dazu vgl. S. 85.

Um eine gute Ausbeute an kristallinem β -Difenchon zu erhalten, müssen die benutzten Fenchene von möglichst großer optischer Reinheit sein. Diese Bedingung erfüllen am besten die aus besonders gereinigtem Fenchol nach der Tschugaeffschen Xanthogenatmethode dargestellten α - und Cyclofenchon. Dagegen geben die nach der Kaliumbisulfatmethode dargestellten Fenchengemische viel niedrigere Ausbeuten, was wohl darauf beruht, daß diese Fenchene teilweise racemisiert sind. Aus diesen Gemischen kann man nach unserer Erfahrung auch kein optisch reines Isofenchol oder Isofenchon erhalten. Nach W. Qvist¹⁾ ist das aus optisch aktivem Fenchol mit Kaliumbisulfat dargestellte δ -Fenchon (II) inaktiv (weil es durch



Kaliumpermanganatoxydation die racemische Isofenchensäure bildet). Dieser Kohlenwasserstoff ist also während der Darstellung mehr oder weniger völlig racemisiert worden.

Was den Verlauf der Racemisation in der Isofenchylreihe betrifft, kann man annehmen²⁾, daß in dem d-Isfenchyl-ion (III)³⁾ die positive Ladung (bzw. in den Isfenchylestern der Säurerest) unter Umständen seinen Platz mit einem Wasserstoffatom (H^- -ion)⁴⁾ der benachbarten Methylengruppe wechseln kann unter Bildung des d-Epiisofenchyl-ion (IV). Unter Wagner-umlagerung kann dieses Ion in l-Epiisofenchyl-ion (V) übergehen; das letztgenannte stellt das Spiegel-

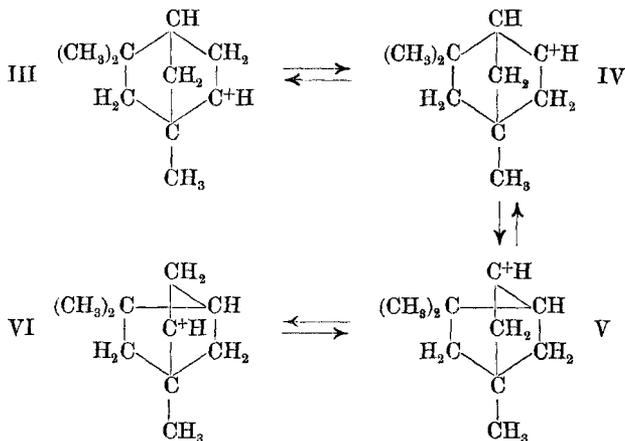
¹⁾ W. Qvist, Liebigs Ann. Chem. 417, 282, 304 (1918).

²⁾ Vgl. die Deutung des Racemierungsmechanismus des Methylsantens (ϵ -Fenchens) von N. J. Toivonen, Suomen Kemistilehti (A) 9, 73 (1936); C. 1937, I, 3967.

³⁾ d und l bedeuten in dieser Abhandlung: der d(+)- bzw. l(-)-Fenchonreihe zugehörig. — Vgl. W. Hückel, J. prakt. Chem. [2] 157, 225 (1941).

⁴⁾ Vgl. W. Hückel, W. Tappe u. G. Legutke, Liebigs Ann. Chem. 543, 199 (1940).

bild des vorigen Ions dar. Ebenso steht das aus ihm durch Wasserstoffwanderung entstehende l-Isofenchyl-ion (VI) im Spiegelbildverhältnis zu dem ursprünglichen d-Isofenchyl-ion (III), mit dem es also ein racemisches Gemisch bildet.



Der kürzeste Weg zur Racemisation des δ -Fenchens wäre also der folgende:

d- δ -Fenchen \rightleftharpoons d-Epiisofenchyl-ion (IV) \rightleftharpoons l-Epiisofenchyl-ion (V) \rightleftharpoons l- δ -Fenchen.

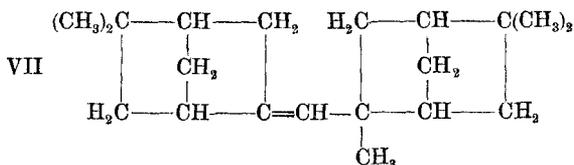
Auf Grund des Obenangeführten ist es erklärlich, daß von den verschiedenen Fenchenen gerade das δ -Fenchen, das zu den Isofenchyl- und Epiisofenchyl-ionen in nächster Beziehung steht, am leichtesten der Racemisation anheimfällt; die anderen Fenchene höchstens nur insofern, als ihre Bildung bzw. Isomerisation über das Isofenchyl-ion bzw. über δ -Fenchen erfolgt.

Die obige Deutung des Racemisationsvorgangs soll auch durch besondere Versuche geprüft werden.

Die Versuche zur Dimerisation der Fenchene sind auch mit anderen Katalysatoren als Tonmineralien angestellt worden. Einige von diesen (z. B. Bortrifluorid, Stannichlorid usw.) bewirken auch die Bildung des krystallinen β -Difenchens. Über diese Versuche soll aber erst später näher berichtet werden.

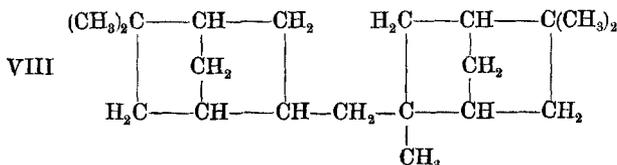
Eigenschaften und Konstitution des β -Difenchens

Der Übersichtlichkeit halber sei die durch die unten zu beschreibenden Untersuchungen bewiesene Formel VII des β -Difenchens schon an dieser Stelle angeführt:



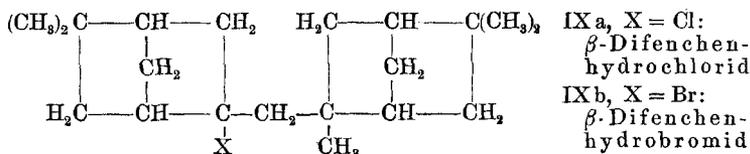
Daß das β -Difenchen eine, und zwar nur eine einzige Äthylenbindung enthält und demnach tetracyclisch gebaut sein muß, erhellt aus seinem Verhalten gegen Wasserstoff und Halogenwasserstoffe.

Bei katalytischer Hydrierung nimmt das β -Difenchen, allerdings nur schwierig, genau 1 Mol Wasserstoff auf. Das so gebildete Dihydro- β -difenchen (VIII), das, aus optisch aktivem



β -Difenchen dargestellt, optisch aktiv erscheint, ist gegen Brom und Kaliumpermanganat beständig. Seine Molekularrefraktion stimmt genau mit der für einen gesättigten Kohlenwasserstoff $\text{C}_{20}\text{H}_{34}$ berechneten überein.

In kaltgesättigten Eisessiglösungen von Chlor- bzw. Bromwasserstoff bindet das β -Difenchen nur je 1 Mol Halogenwasserstoff, unter quantitativer Bildung der entsprechenden, gut krystallisierenden Monohydrohalogenide. Diese Verbindungen sind gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung durchaus beständig und reagieren mit Brom nur unter Bromwasserstoffentwicklung, also unter Substitution. — Durch Erhitzen dieser Halogenide mit alkoholischem Kali, mit Chinolin oder beim Hydrobromid an sich, wird das β -Difenchen ziemlich rein zurückgebildet. Danach zu schließen, sind die Hydrohalogenide ohne Umlagerung gebildet worden und besitzen wohl die folgende Konstitution:



Daß die Äthylenbindung in dem Molekül des β -Difenchens eine semicyclische ist, wurde durch die Bestimmung der Molekularrefraktion des β -Difenchens ermittelt. Die in Xylollösung bestimmte Molekularrefraktion erwies nämlich für $C_{20}H_{32}$ eine Exaltation $EM_D = + 0,99$ ($E\Sigma_D = + 0,36$). Diese Exaltation stimmt mit der bei semicyclisch ungesättigten Verbindungen gewöhnlich beobachteten Exaltation gut überein, zumal wenn man bedenkt, daß die Größe solcher Exaltation von dem Molekulargewicht der betreffenden Verbindung abhängig zu sein scheint¹⁾.

Mit Brom reagiert das β -Difenchen nur unter Substitution, wie die unsymmetrisch substituierten Äthylenderivate im allgemeinen. Bisher wenigstens ist es nicht gelungen, ein beständiges Additionsprodukt davon herzustellen, obwohl wir auch genau nach der Vorschrift von P. Lipp²⁾ (Darstellung des *as.* Diphenyläthylendibromids) verfahren haben. Schon wenn ein kleiner Teil des berechneten 1 Mol Brom(lösung) zugetropft ist, kann man die Bildung von Bromwasserstoff konstatieren. Bis zu 1 Mol wird Brom schnell verbraucht; am genauesten ist der Endpunkt in Eisessiglösung zu beobachten. Die monobromierte Verbindung $C_{20}H_{31}Br$, die nur allmählich krystallisiert, verbraucht weiteres Brom in Eisessig nur sehr langsam. In Chloroform verbraucht das β -Difenchen, etwas schneller als in Eisessig, auch ein zweites Mol Brom unter starker Bromwasserstoffentwicklung und Bildung einer gut krystallisierenden Dibromverbindung $C_{20}H_{30}Br_2$. Selbst diese Verbindung veranlaßt in Brom-Chloroformlösung eine langsame Bildung von Bromwasserstoff. — Sichere Formeln für das Brom- β -Difenchen und das Dibrom- β -Difenchen können noch nicht angegeben werden.

Das Verhalten des β -Difenchens gegen Benzopersäure schien zuerst dafür zu sprechen, daß in seinem Molekül 2 Doppelbindungen vorhanden seien. In Chloroformlösung bei 0° verbraucht das β -Difenchen äußerst schnell 1 Mol Benzopersäure (ganz wie das nach unseren bisher unveröffent-

¹⁾ Vgl. F. Eisenlohr, „Spektrochemie organischer Verbindungen“, Verlag Ferdinand Enke 1912, S. 146.

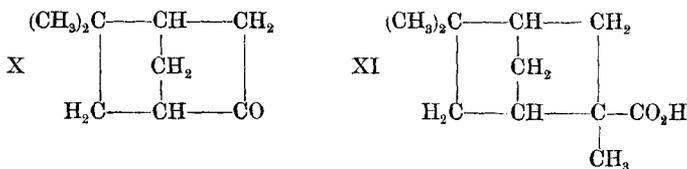
²⁾ P. Lipp, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 569 (1923).

lichten Beobachtungen auch beim β -Fenchon der Fall ist, dann etwas langsamer mehr, bis zu etwa 1,6 Mol (in 25 Stunden). — Ähnliche Anomalien hat man jedoch bei vielen unsymmetrisch substituierten Äthylenderivaten festgestellt¹⁾.

Entscheidend für die Konstitution des β -Difenchens sind besonders seine unten beschriebenen Oxydationsprodukte.

Sowohl durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißer, alkalischer, wäßriger Acetonlösung — bei gewöhnlicher Temperatur wird das β -Difenchon von Kaliumpermanganat kaum angegriffen — als auch durch die Ozonolyse wurden aus dem β -Difenchon (der d-Fenchonreihe) neben anderen Produkten (vgl. S. 80) ein Keton $C_9H_{14}O$ und eine Säure $C_{11}H_{18}O_2$ gebildet. Bei der Kaliumpermanganatoxydation entstehen das Keton und die Säure in etwa gleichen molekularen Mengen. Bei der Ozonolyse wird das Keton in bedeutend geringerer Menge gebildet, was auf die gleichzeitige Bildung eines Lactons $C_9H_{14}O_2$ (vgl. S. 81) zurückzuführen ist. — Bei der Ozonspaltung entsteht die Säure $C_{11}H_{18}O_2$ wenigstens zum Teil über den entsprechenden Aldehyd (vgl. S. 98 u. 99).

Das Keton erwies sich als das β -Fenchocamphoron (X) (der d-Fenchonreihe).



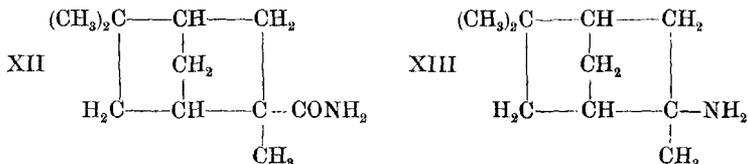
Dadurch ist die Struktur der einen, in der Formel VII links abgebildeten Hälfte des β -Difenchonmoleküls klargelegt worden.

Daß der Säure $C_{11}H_{18}O_2$, die als eine gesättigte Verbindung bicyclisch gebaut sein muß, die Konstitution XI der β -Fenchanon-2-carbonsäure zukommt, wurde auf folgende Weise bewiesen.

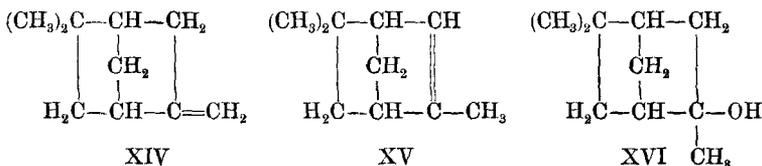
Die Säure wurde in ihr Chlorid überführt. Weil dieses sogar beim Erwärmen mit Brom unverändert bleibt, enthält

¹⁾ Vgl. z. B. H. Meerwein, J. prakt. Chem. [2] 113, 9 (1926). — Die durch die Benzopersäureoxydation des β -Difenchens gebildeten Produkte sollen näher untersucht werden.

die Säure kein α -Wasserstoffatom. Das aus dem Chlorid dargestellte Säureamid (XII) wurde durch den Hofmannschen Abbau über das zuerst gebildete Harnstoffderivat (XXVIII, vgl. S. 104) in das Amin (XIII, Amino-2- β -fenchan) überführt.



Durch Erhitzen desamins in Form seines Hydrochlorids verlor es Ammoniumchlorid unter quantitativer Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes, das sich als ein Gemisch von β -Fenchon (XIV) und γ -Fenchon (XV) (der d-Fenchonreihe) erwies¹⁾. Durch Umsetzung desamins mit salpetriger Säure entstand das β -Fenchonhydrat²⁾ (XVI, vgl. S. 81 u. 100), das durch Trockendestillation ebenfalls ein Gemisch von β - und γ -Fenchon liefert (S. 101).



Auf Grund dieser Befunde folgt für die Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ wirklich die Konstitution XI der β -Fenchan-2-carbonsäure, vorausgesetzt, daß unter den zu β -Fenchon bzw. β -Fenchonhydrat führenden Reaktionen keine Isomerisation des Kohlenstoffring-systems eingetreten ist.

Beim Hofmannschen Abbau ist eine solche nach den bisherigen Erfahrungen an isomerisationsfähigen Verbindungen³⁾

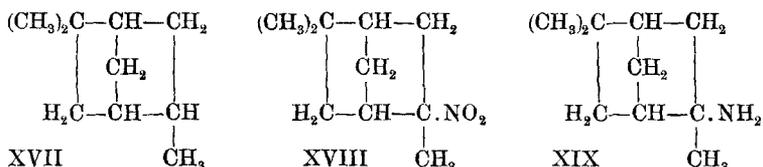
¹⁾ Als erster hat O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 369, 82 (1909), bemerkt, das Amine mit tertiärer Stellung der Aminogruppe, beim Erhitzen ihrer Hydrochloride, Ammoniumchlorid unter Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen abspalten.

²⁾ Früher auf anderem Wege (vgl. S. 100) in racemischer Form von G. Komppa u. S. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. 503, 130 (1933) dargestellt.

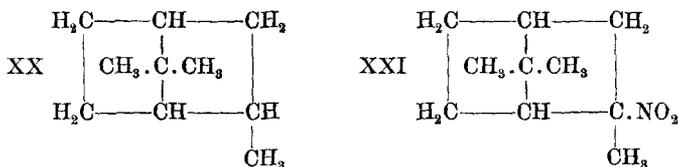
³⁾ Vgl. die Literatur z. B. bei W. Hückel, „Theoretische Grundlagen der organischen Chemie“, Band I, 3. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1940, S. 390.

nicht zu befürchten. Daß sie auch bei der Bildung des β -Fenchonhydrats bzw. des β -Fenchens nicht eingetreten ist, wurde durch die folgenden Versuche bestätigt.

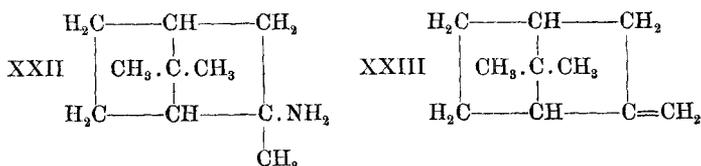
Das durch Hydrierung des reinen (nur ein wenig γ -Fenchon enthaltenden) β -Fenchens der d-Fenchonreihe erhaltene β -Fenchan (XVII) wurde durch Erhitzen mit verd. Salpetersäure nitriert¹⁾ und das gereinigte Nitro-2- β -fenchan (XVIII) zu dem Amino-2- β -fenchan (XIX) reduziert. Dieses Amin erwies sich als identisch mit dem aus der Säure $C_{11}H_{18}O_2$ gewonnenen Amin (XIII), was durch Vergleichung der krystallisierten Benzoylderivate beider Amine miteinander festgestellt wurde. — Glücklicherweise sind die beiden Amine, oder wenigstens ihre durch Umkrystallisation gereinigten Benzoylverbindungen auch sterisch, in bezug auf die Endo- bzw. Exo-lage der Aminogruppe einander gleich.



Jetzt wurde noch das aus α -Fenchon dargestellte α -Fenchan (XX) nitriert und das erhaltene tertiäre Nitro-2- α -fenchan (XXI) zu Amino-2- α -fenchan (XXII) reduziert. Dieses Amin und ebenso die entsprechende Nitroverbindung



¹⁾ Die Nitrierung der Fenchane ist zuerst von S. Nametkin, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47, 1590 (1915); C. 1916, II, 253; Liebigs Ann. Chem. 440, 60 (1924), ausgeführt worden. Leider ist das von ihm angewandte α -Fenchan, wie schon G. Komppa u. S. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. 508, 207 (1934) bemerken, ein Gemisch von verschiedenen Fenchanen gewesen. Es ist deshalb natürlich, daß die von ihm angegebenen Eigenschaften der Nitro-, Amino-, Benzoylamino- u. a. Verbindungen nicht mit denen der von uns aus reinem β - bzw. α -Fenchan dargestellten Verbindungen übereinstimmen (vgl. den Versuchsteil).



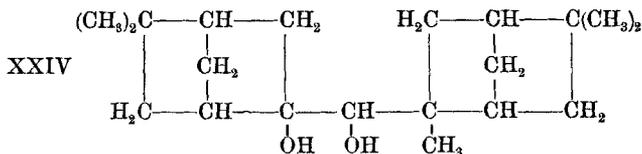
sind, zum Unterschied von den entsprechenden Verbindungen der β -Fenchanreihe, krystallisiert und das krystalline Benzoyl-derivat des Amino- α -fenchans von dem des Amins XIII ganz verschieden. Beim Erhitzen des Amino- α -fenchanhydrochlorids bildet sich in der Hauptsache das α -Fenchen (XXIII) ohne wesentliche Isomerisierung zu anderen Fenchenen.

Für die Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (S. 77) erscheint also die Konstitution XI der β -Fenchan-2-carbonsäure völlig gesichert. Damit ist auch die Struktur der anderen (in der Formel VII rechts abgebildeten) Hälfte des β -Difenchenmoleküls klargelegt worden, was die Konstitution des β -Difenchens (Formel VII) endgültig beweist. Auch die stereochemische Konfiguration des β -Difenchens ist, auf Grund der Bildung des β -Fenchenhydrats (XVI) (vgl. S. 78 und 81) insoweit klargelegt worden, als die einsame Methylgruppe im β -Difenchen sterisch dieselbe (Endo- bzw. Exo-)Lage besitzt, wie im β -Fenchenhydrat und wohl auch im β -Fenchenhydrochlorid.

Wie aus der Formel VII ersichtlich, ist das β -Difenchen oder ω - β -Fenchenyl-2- β -fenchan also aus zwei Molekülen β -Fenchen gebildet worden. Der Bildungsprozeß desselben soll weiter unten (S. 83) etwas näher besprochen werden.

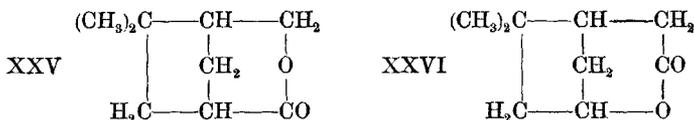
Von solchen Oxydationsprodukten des β -Difenchens, deren Konstitution noch nicht endgültig festgestellt worden ist oder deren Bildung für die Konstitution des β -Difenchens nicht unbedingt beweisend ist, mögen hier die folgenden erwähnt zu werden.

Bei der Oxydation des β -Difenchens mit Kaliumpermanganat entsteht in sehr reichlicher Menge eine in alkalischer Lösung sehr schwer weiter oxydierbare neutrale Verbindung, die die Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (kaum $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$) besitzt und vermutlich das Dioxydihydro- β -difenchen (XXIV) darstellt.



Die wirkliche Konstitution dieser Verbindung soll der Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Über einige Oxydations- und Zersetzungsprodukte der Verbindung vgl. den Versuchsteil.

Bei der Ozonisation des β -Difenchens entsteht eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$, die wohl das (δ -)Lacton der 3-Oxymethyl-4,4-dimethylcyclopentancarbonsäure (XXV) oder der 3-Oxy-5,5-dimethylcyclopentylelessigsäure (XXVI) ist. Ihre Bildung entspricht der



Bildung des δ -Oxycamphenilonsäurelactons bei der Ozonisation von Camphen¹⁾. Dieselbe Verbindung wurde auch durch Oxydation des β -Fenchocamphorons (X) mit Caros Reagens²⁾ dargestellt. Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Rast zeigt das Lacton sehr hohe, von der Konzentration stark abhängende Werte, was an die Neigung des δ -Valerolactons³⁾, polymere Modifikationen zu bilden, erinnert. — Die Untersuchungen über dieses Lacton werden fortgesetzt.

Unerwarteterweise wird auch das β -Fenchenhydrat (XVI) bei der Ozonolyse des β -Difenchens gebildet. Ob es seine Bildung einer oxydativen oder hydrolytischen Spaltung der betreffenden C—C-Bindung verdankt, ist noch nicht aufgeklärt.

Das Nebenprodukt der Fenchendimerisation

Wie schon oben erwähnt, bleibt ein Teil des aus den verschiedenen Fenchenen gebildeten Dimerisationsproduktes

¹⁾ C. Harries u. J. Palmén, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1432 (1910).

²⁾ Nach A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 3628 (1899).

³⁾ Vgl. Fr. Fichter u. A. Beisswenger, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 1200 (1903).

immer flüssig. Neben dem krystallinen β -Difenchen muß also wenigstens ein anderes Diterpen aus den Fenchenen entstehen. Bisher ist es nicht gelungen, dieses „Nebendifenchen“ von dem in ihm gelösten Teil¹⁾ des β -Difenchens zu befreien. Um sich eine Auffassung über seine Konstitution bilden zu können, ist es notwendig gewesen, nur die Eigenschaften des genannten Gemisches zu studieren. Auf die eingehende Beschreibung dieser Eigenschaften und der daraus zu ziehenden Schlußfolgerungen sei diesmal verzichtet, weil die Konstitution des Nebendifenchens noch nicht völlig aufgeklärt worden ist. Hier sei nur erwähnt, daß auch dieses Difenchen auf Grund seines chemischen und optischen Verhaltens (vgl. den Versuchsteil) nur eine einzige Doppelbindung enthält und also tetracyclisch gebaut ist. Im allgemeinen sind die Eigenschaften des „Nebendifenchens“, abgesehen von dem viel niedrigeren Drehungsvermögen, denen des krystallinen β -Difenchens sehr ähnlich.

Isomerisation des β -Difenchens

Zu den interessantesten Eigenschaften des krystallinen β -Difenchens gehört, daß es durch Einwirkung derselben Katalysatoren, die seine Entstehung aus Fenchenen bewirken, auch leicht isomerisiert wird. Wenn man die Isomerisation in einem geeigneten Lösungsmittel polarimetrisch verfolgt, beobachtet man, daß sie zuerst schnell vor sich geht — Herabsinken der spezifischen Drehung von $+66,3^\circ$ bis zu $+35$ bis 40° —, dann aber, trotz Zufügung neuer Katalysatormengen, nur sehr langsam weiter schreitet. Aus dem so gebildeten, i. V. destillierten Gemisch krystallisieren allmählich etwa 20% unveränderten β -Difenchens, dessen Isomerisation also zu einem gewissen Gleichgewicht führt.

Das von den Krystallen befreite, flüssig bleibende Difenchengemisch hat nun ganz dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie das obengenannte, durch Dimerisation der Fenchene erhaltene flüssige Difenchengemisch. Alles spricht

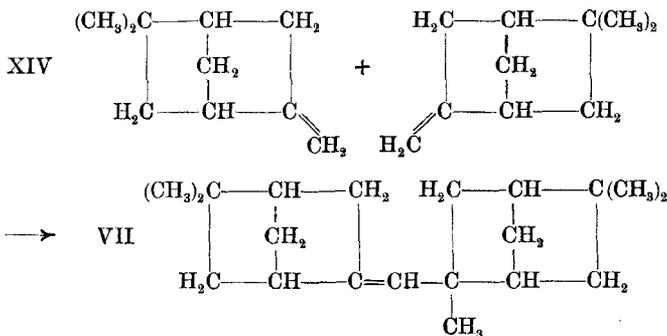
¹⁾ Auf Grund der Menge des aus dem flüssigen Gemisch erhältlichen krystallinen β -Difenchenhydrochlorids (vgl. S. 112) enthalten die verschiedenen Präparate 50—65% krystallines β -Difenchen.

dafür, daß das durch Isomerisation des β -Difenchens erhaltene „Isodifenchene“ identisch mit dem obengenannten „Nebendifenchene“ ist, es sei denn, daß das „Nebendifenchene“ sich erst durch Isomerisation des β -Difenchens in der Dimerisationslösung bildet, oder daß es, gleichzeitig mit dem β -Difenchene entstanden, als Gleichgewichtspartner der Isomerisation des β -Difenchens entgegenwirkt. — Die Untersuchungen über die Konstitution dieser isomeren Difenchene werden fortgesetzt.

Über die von Tonkatalysatoren bewirkten Reaktionen in der Fencheneihe

Nach dem Obenangeführten erfolgen bei der Einwirkung von aktivierten Tonmineralien auf die Fenchene in der Hauptsache folgende Reaktionen:

1. Die Fenchene werden zum β -Fenchene (XIV) isomerisiert.
2. Das β -Fenchene wird zum größten Teil zum β -Difenchene (VII) dimerisiert:



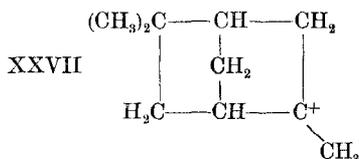
Als Nebenprodukt entsteht wenigstens ein isomeres Diterpen. Höhere Polymere werden nur in sehr geringer Menge gebildet.

3. Das β -Difenchene wird zum Teil, bis zur Erreichung eines Gleichgewichtes, isomerisiert. Das gebildete Isomere ist noch tetracyclisch gebaut und wahrscheinlich mit dem obengenannten Nebenprodukt identisch.

4. Bei höherer Temperatur, etwa bei der Siedehitze der Fenchene, erfolgt neben der Isomerisation der Fenchene zum β -Fenchene und Polymerisation des letzteren, in reichlichem Grade auch die Isomerisation der Fenchene zu Methylsantenen,

die nur schwer polymerisierbar sind und deshalb als solche in Dampfform aus dem Reaktionsgefäß entweichen¹⁾.

Die Isomerisation der verschiedenen Fenchene zum β -Fenchen während des Dimerisationsprozesses kann man auch direkt nachweisen. Wenn man nämlich aus dem Reaktionsgemisch, während die Dimerisation gerade im Gange ist, das Monoterpen im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert, enthält das Destillat neben dem ursprünglichen Terpen auch reichlich β -Fenchene. Diese Versuche sollen erst etwas später, im Zusammenhang mit der Beschreibung der Wirkung auch anderer Katalysatoren (vgl. S. 74) als der Tonminerale auf die Fenchene näher beschrieben werden. Dabei soll auch die eventuelle Bedeutung des vorübergehend gebildeten freien β -Fenchens und der bei der Isomerisation voraussichtlich gebildeten β -(γ -)Fenchenylionen (XXVII) für den Verlauf der



eigentlichen Dimerisation in Erwägung gezogen werden. Hier sei nur bemerkt, daß die Dimerisation sterisch, bezüglich der Endo- bzw. Exolage des dabei gebildeten Methyls in derselben Weise wie die Addition z. B. von Chlorwasserstoff an β -Fenchene verläuft (vgl. S. 100). Dies unter der Voraussetzung, daß die Bildung des β -Fenchehydrats (XVI) sowohl aus β -Fenchenehydrochlorid wie aus Amino- β -fenchene (XIII) ohne eine Exo-endo-Umlagerung erfolgt.

Daß die komplizierte Einwirkung der Tonkatalysatoren auf die Fenchene bei gewöhnlicher Temperatur gerade zur Dimerisation des β -Fenchens führt, ist in Anbetracht des Obenangeführten etwa wie folgt zu verstehen. In Gegenwart eines wirksamen Umwandlungs-(Isomerisations- und Polymerisations-)katalysators sind alle Fenchene sehr labile Gebilde. Gegen Isomerisation ist von ihnen das β -(γ -)Fenchenepaar

¹⁾ N. J. Toivonen, Suomen Kemistilehti (B) 9, 15 (1936); C. 1936, II, 3802; Suomen Kemistilehti (A) 9, 75 (1936); C. 1937, I, 3968.

(XIV und XV) am beständigsten, weswegen die anderen Fenchene sich hauptsächlich zu ihm isomerisieren. Dagegen wird das β -Fenchon am leichtesten dimerisiert, wodurch sein Anteil im Gleichgewichtssystem fortdauernd vermindert wird. Seine Neigung zur Dimerisation ist offenbar auf seine Natur als ein unsymmetrisch disubstituiertes Äthylenderivat¹⁾ zurückzuführen. Bei dem α -Fenchon (XXIII), das in dieser Hinsicht ähnlich gebaut ist, wird die Fähigkeit zur Dimerisation wie auch zu anderen Anlagerungsreaktionen wohl durch die abschirmende Wirkung des der Äthylenbindung cis-ständigen Brücken-Methyls gedämpft, weshalb es eher, gleich den anderen Fenchenen, zum β -Fenchon isomerisiert wird.

Offenbar ist es auf die obengenannten Eigenschaften des β -Fenchons zurückzuführen, daß die Fenchene bei vielen Reaktionen, oft schon bei ihrer Darstellung²⁾, leichter polymerisiert werden, als z. B. die entsprechenden Verbindungen der Campherreihe — wohl infolge der abschirmenden Wirkung der gem-Dimethylgruppe des Camphens³⁾ — sowie der Santen- und Methylsantenreihe.

Dimerisation der racemischen Fenchene

Es verdient noch Aufmerksamkeit, daß es nicht gelungen ist, das racemische β -Difenchon durch Dimerisation der racemischen Fenchene in kristallinem Zustande zu erhalten, ob-

¹⁾ Über die Polymerisationsfähigkeit solcher Verbindungen vgl. z. B. S. W. Lebedew u. E. P. Filonenko, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 163 (1925); E. Bergmann u. H. Weiss, Liebigs Ann. Chem. 480, 49 (1930); O. Schmitz-Dumont, K. Thömke u. H. Diebold, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 175 (1937); E. Bergmann, Trans. Faraday Soc. 35, 1025 (1939). — Dem Schema



nach welchem die durch Katalysatoren bewirkte Dimerisation dieser Verbindungen meistens erfolgt, fügt sich auch die Dimerisation des β -Fenchons zum β -Difenchon.

²⁾ Vgl. N. J. Toivonen, Suomen Kemistilehti (A) 9, 76 (1936); C. 1937, I, 3968.

³⁾ Über die Dimerisation des Camphens mit japanischer saurer Erde zu einem flüssigen „Dicamphen“ vgl. T. Kuwata, J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] 36, 256 B (1933); C. 1933, II, 869.

wohl auch dieses Difenchen, durch Zusammenmischen gleicher Teile von (+)- und (-)- β -Difenchen hergestellt, krystallin ist. Hinzu kommt, daß aus dem flüssigen Dimerisierungsprodukt der racemischen Fenchene das krystalline Hydrochlorid nur in kleiner Menge (etwa 25 % d. Th.) zu erhalten ist, während es sich aus dem krystallinen d,l- β -Difenchen in nahezu quantitativer Ausbeute bildet. Alles dies spricht dafür, daß bei der Dimerisation der racemischen Fenchene auch Mischdimerisation zwischen den (+)- und (-)-Formen des β -Fenchens stattfindet. Wenn man die ersteren mit d, die letzteren mit l bezeichnet, würden hierbei also außer den Dimeren „d—d“ und „l—l“ auch die Mischdimeren „d—l“ und „l—d“ (nebst den bei der Dimerisation immer gebildeten Isodifenchenen) entstehen. Es ist begreiflich, daß man aus solchem Gemisch kein krystallines Difenchen und nur wenig von krystallinem r- β -Difenchenhydrochlorid isolieren kann.

Schon aus der Möglichkeit einer solchen Mischpolymerisation optischer Antipoden folgt, daß man zur Darstellung möglichst einheitlicher Polymeren von Terpenen und anderen optisch-aktiven Verbindungen womöglich keine racemische, sondern nur optisch-aktive Formen in größter optischer Reinheit verwenden sollte. Allerdings können diese einstweilen durch die polymerisierenden Agenzien auch racemisiert werden.

Die hier geschilderte Untersuchung zeigt für ihren Teil, wie viele Umstände zu berücksichtigen sind, wenn man in die Chemie der synthetischen Diterpene eindringen und die Konstitution sowie die Bildungsweise dieser Verbindungen ergründen will. Polymerisation und Isomerisation (unter Umständen auch Racemisation) sind ja miteinander konkurrierende und im Grunde genommen sehr ähnliche Reaktionen, die oft durch gleiche Faktoren, u. a. durch dieselben Katalysatoren hervorgerufen werden. Bei Dimerisationsversuchen werden wohl die meisten Terpene zuerst isomerisiert, und erst die gegen Isomerisation genügend beständigen oder sonst besonders zur Polymerisation geneigten Formen werden dimerisiert. Aber auch die gebildeten Diterpene können dann mehr oder weniger vollständig isomerisiert werden. Nach allem zu schließen sind die meisten der bisher durch oft sehr kräftige Mittel her-

gestellten und nur in flüssigem Zustande bekannten künstlichen Diterpene schwer entwirrbare Gemische von verschiedenen Isomeren.

Für die Chemie der synthetischen Diterpene ist natürlich die Kenntnis der primären Dimerisationsprodukte von größter Wichtigkeit. Um diese in möglichst reinem Zustande erfassen zu können, empfiehlt es sich, auf Grund des Obenangeführten optisch-aktive Terpene von größter optischer Reinheit zu benutzen, die Dimerisation bzw. die ihr vorangehende Isomerisation unter möglichst milden Bedingungen auszuführen, ihr Fortschreiten auf eine oder andere Weise zu verfolgen und die Dimerisation rechtzeitig, vor dem Überhandnehmen der Diterpenisomerisation abubrechen. Hierbei hat man u. a. von der sachgemäßen Anwendung der Tonkatalysatoren eine gute Hilfe zu erwarten.

Versuchsteil

Ausgangsmaterial

Zur Darstellung des β -Difenchens wurden meistens α - und Cyclofenchen entweder an sich oder gemischt miteinander benutzt. Sie wurden gewöhnlich aus dem Fenchol der d-Fenchenreihe [D,l-Fenchol¹⁾], für einige Versuche auch aus dem Fenchol der l- oder d,l-Fenchenreihe nach der Tschugaeffschen Xanthogenatmethode dargestellt²⁾. Das δ -Fenchen wurde auf dieselbe Weise aus optisch-aktivem Isofenchol³⁾, das Gemisch von β - und γ -Fenchen aus dem letztgenannten Alkohol über Isofenchylchlorid⁴⁾ bereitet.

¹⁾ Die Reinigung des Fenchols geschah durch mehrmaliges Umkrystallisieren seiner mit Phosphorsäure gebildeten Molekülverbindung; vgl. J. W. Blagden u. W. E. Huggett, J. chem. Soc. (London) 1934, 317. — Das nach Zersetzung dieser Verbindung mit Wasser und Alkalien erhaltene α -Fenchol ist auch optisch sehr rein.

²⁾ Nach L. Tschugaeff, Chemiker-Ztg. 24, 542 (1900) u. W. Qvist, Liebigs Ann. Chem. 417, 305 (1918). — Von Schwefelverbindungen wurden die Fenchene nach F. C. Whitmore u. C. T. Simpson, J. Amer. chem. Soc. 55, 3811 (1933), durch Behandeln mit starker Kalilauge und darauf mit Sublimatlösung befreit.

³⁾ W. Qvist, a. a. O. S. 318, vgl. S. S. Nametkin u. A. K. Rushenzewa, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48, 451 (1916); C. 1923, I, 1501.

⁴⁾ W. Qvist, a. a. O. S. 313.

Die Aktivierung der Floridaerde sowie des finnischen Tons geschah durch ein 2-stündiges Erhitzen derselben auf etwa 300°¹⁾.

Darstellung und Eigenschaften des β -Difenchens

I. Darstellung ohne Lösungsmittel. 20 g sehr reines Cyclofench ($[\alpha]_D^{20} = +1,00^\circ$) wurden mit 2 g aktivierter Floridaerde in einem verschlossenen Gefäß geschüttelt und dabei so lange unter fließendem Wasser gekühlt, bis das Gemisch sich nicht mehr erwärmte. Nach Zusatz von weiteren 2 g des Katalysators wurde mit dem Schütteln auf der Maschine fortgesetzt, bis das Gemisch nach etwa 30 Minuten erstarrte. Nach mehrstündigem Stehen wurde Äther zugesetzt, das Floridin

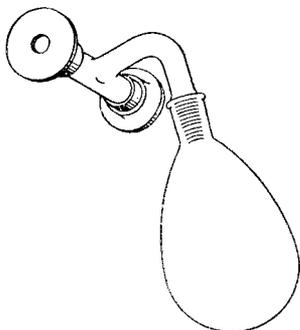


Abb. 1. Apparat zur polarimetrischen Verfolgung von Reaktionen

abfiltriert, der Äther abdestilliert und das Monoterpen mit Wasserdampf abgeblasen. Die zurückgebliebene Substanz wurde in Ätherlösung mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther, zuletzt i. V., abdestilliert. Der Rückstand wog 19,7 g und erstarrte in wenigen Stunden zu einem Krystallbrei. Die Krystalle (17,6 g) wurden von dem flüssig bleibenden Difenchengemisch scharf abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, 13,0 g = 65% d. Th.

II. In Lösung. — Zur näheren Verfolgung der Dimerisation wurde der oben abgebildete Apparat benutzt. Er besteht aus einem Polarimeterrohr, das mit einem seitlichen, rechtwinklig gebogenen Schliffrohr versehen ist. Durch das letztere kann das Polarimeterrohr mit beliebigen Glasgefäßen verbunden werden. In diesen Gefäßen kann man verschiedene Reaktionen optisch-aktiver Substanzen, auch unter Schütteln mit festen Katalysatoren o. dgl. ausführen; durch Absetzenlassen des Katalysators und vorsichtiges Eingießen der klaren

¹⁾ Nach S. W. Lebedew u. E. P. Filonenko, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 164 (1925).

Flüssigkeit in das Polarimeterrohr kann die Veränderung des Drehungsvermögens von Zeit zu Zeit bequem bestimmt werden. Nach unserer Erfahrung bietet der Apparat Vorteile auch in dem Falle, daß man das Polarimeterrohr nach einigen Ablesungen reinigen und das Schütteln in dem mit einem Stopfen verschlossenen Gefäß fortsetzen muß. Die Veränderung der Konzentration der Lösung durch Abdunsten des Lösungsmittels ist auch in diesem Falle sehr gering.

100 g Cyclofenchen ($[\alpha]_D^{20} = +0,96^\circ$) wurden bei 20° in Benzol (das einige Zeit mit aktiviertem Floridin gekocht und dann über Natrium destilliert worden war) zu 200 ccm gelöst. In dem oben beschriebenen Apparat wurde die Drehung der Lösung zuerst vor dem Zusatz des Katalysators bestimmt (Zeit = 0). Nach Zusatz von 5 g des Katalysators wurde mit dem Schütteln begonnen. In der Tab. 1 sind einige von den zu verschiedenen Zeitpunkten beobachteten spezifischen Drehungen der gelösten Substanz sowie die jeweilig zugefügten Mengen des Katalysators angeführt.

Tabelle 1

Zeit	0	1 ^h	3 ^h 15'	4 ^h 30'	5 ^h 30'	6 ^h 30'	7 ^h 30'	9 ^h 30'
$[\alpha]_D^{\text{ca. } 20}$	+0,5	+10,6	+56,0	+60,2	+56,9	+56,2	+55,4	+51,8 ^o
Katalysator- zusatz	5 g	5 g	—	—	—	5 g	—	—

Am letztgenannten Zeitpunkt wurde die Operation abgebrochen, der Katalysator abfiltriert und das Diterpen ganz wie im Versuch I isoliert. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers i. V. wog 96,7 g; der krystallisierte Anteil desselben 70,9 g, aus Alkohol umkrystallisiert 54,5 g.

Die Zunahme des Drehungswertes rührt her sowohl von der (auf S. 84 erwähnten) Bildung des β -Fenchens ($[\alpha]_D = \text{ca. } +60^\circ$) als des β -Difenchens ($[\alpha]_D = \text{ca. } +66^\circ$), die spätere Abnahme desselben von der Isomerisation des β -Difenchens (vgl. S. 82). Die bei der Reaktion erreichte maximale Drehung wechselt etwas bei verschiedenen Versuchen, desgleichen die Ausbeute an krystallinem β -Difench. Wenn man die Operation sofort nach Erreichen der maximalen Drehung abbricht, bleibt ein Teil des Fenchens in monomerem Zustande, hauptsächlich als β -Fench. Ganz zum Verschwinden scheint das Monofench nur durch eine sehr lange fortgesetzte Behandlung mit Floridaerde bei

weit vorgeschrittener Isomerisation des β -Difenchens gebracht werden zu können.

Höhere Polymere, die man durch Vakuumdestillation von dem Dimerisierungsprodukt trennen kann, werden nur in kleiner Menge, etwa 5% d. Th. gebildet.

Die aus Fenchol mit Kaliumbisulfat hergestellten Fenchengemische geben bedeutend kleinere Ausbeuten an krystallinem β -Difenchen als die nach der Xanthogenatmethode dargestellten α - und Cyclofenchene. — Die Versuche mit δ - sowie mit β - und γ -Fenchene, bei denen die Entstehung des krystallinen β -Difenchens neben dem flüssigen Difenchengemisch konstatiert wurde, sind vorläufig nur mit ziemlich kleinen Mengen ausgeführt worden.

Das d- β -Difenchen krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, Schmp. 83°, Sdp.₁₀ 171°, Sdp.₇₆₀ 327°¹⁾.

6,210 mg Subst.: 20,075 mg CO₂, 6,445 mg H₂O. — 0,4038 g Subst. in 17,59 g Benzol: $\Delta = 0,42^\circ$.

C ₂₀ H ₃₂ (272,26)	Ber. C 88,15	H 11,85	Mol.-Gew. 272,26
	Gef. „ 88,15	„ 11,61	„ 278,9

1,8572 g in Chloroform zu 25 ccm gelöst ($c = 7,43$), α_D im 1-dm-Rohr = + 4,95°, $[\alpha]_D^{20} = + 66,6^\circ$.

$[\alpha]_D^{20}$: in Benzol ($c = 14,29$) = + 67,7°; in Toluol ($c = 8,55$) = + 66,6°; in Petroläther ($c = 8,54$) = + 60,3°.

Die Molekularrefraktion wurde in einer Lösung von 5,5130 g β -Difenchen und 16,3280 g Xylol bestimmt.

$$\text{Xylol: } d_4^{20} = 0,8586, \quad n_D^{19,6} = 1,49474.$$

$$\text{Lösung: } d_4^{20} = 0,8774, \quad n_D^{18,6} = 1,49801.$$

C₂₀H₃₂ Ber. M_D = 85,29 Gef. M_D = 86,28, EM_D = + 0,99, E Σ _D = + 0,36.

Die (allerdings nur annäherungsweise bestimmte) Löslichkeit des d- β -Difenchens in einigen Lösungsmitteln beträgt (Gramm in 100 ccm): Eisessig (0,6), Alkohol (0,8), Aceton (1,7), Petroläther (40), Benzol (55).

Zur Darstellung des β -Difenchens der l-Fenchonreihe wurden 42,2 g eines Gemisches von Cyclo- und α -Fenchene [aus l(+)-Fenchol] in Toluol zu 100 ccm gelöst. Der Gang der Dimerisation geht aus der Tab. 2 hervor.

¹⁾ Die in dieser Abhandlung angegebenen Schmelzpunkte sind im Rothschen Apparat, die Siedepunkte mit abgekürzten Thermometern (nach Anschütz) bestimmt worden.

Tabelle 2

Zeit	0	30'	1 ^h 30'	3 ^h 30'	4 ^h 30'	5 ^h 45'	6 ^h 30'	7 ^h 15'
$[\alpha]_D^{ca. 20}$	+15,1	+13,1	-5,7	-21,6	-39,1	-54,1	-55,6	-55,3°
Katalysator- zusatz	5 g	5 g	—	3 g	2 g	1 g	1 g	—

Das gebildete 1- β -Difenchen wurde wie oben gereinigt und i. V. destilliert. Sdp_{3,5} 167—169°, 32,5 g; Rückstand, höhere Polymere, 3 g. Aus dem Destillat krystallisierten nach einiger Zeit 18,2 g 1- β -Difenchen. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz auch dieses Difenchen bei 83°.

5,627 mg Subst.: 18,215 mg CO₂, 5,900 mg H₂O.

C₂₀H₃₂ (272,26) Ber. C 88,15 H 11,85 Gef. C 88,29 H 11,74

1,8561 g in Chloroform zu 25 ccm gelöst ($c = 7,42$), α_D im 1-dm-Bohr = -4,92°, $[\alpha]_D^{25.2} = -66,3^\circ$.

Rac. β -Difenchen wurde durch Vermischen gleicher Teile der optischen Antipoden hergestellt. Dieses Gemisch schmolz bei 56—57°. Aus Alkohol krystallisiert das Racemat in feinen Prismen, Schmp. 57°.

Die Löslichkeit des d,l- β -Difenchens in verschiedenen Lösungsmitteln ist etwas größer als die der optisch-aktiven Formen.

Durch Dimerisation der aus rac. Fenchol mit Hilfe der Xanthogenatmethode dargestellten Gemische von rac. α - und Cyclofenchon wurden immer nur flüssige Difenchengemische erhalten, die auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnten. Ein solches Gemisch hatte die Eigenschaften:

$d_D^{20} = 0,9442$, $n_D^{20} = 1,5091$ ($n_D^{20} = 1,5084$), $M_D = 86,02$, $EM_D = +0,73$, $E\Sigma_D = +0,27$.

β -Difenchenhydrochlorid (IXa)

7,42 g d- β -Difenchen wurden bei etwa -5° mit 150 ccm Eisessig, der bei derselben Temperatur mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt war, versetzt, wobei das Difenchen sofort gelöst wurde. Nach 2 Stunden begann das Hydrochlorid sich in schönen Blättchen abzuscheiden. Nach 24 Stunden wurden die Krystalle abfiltriert und zuerst mit Eisessig, dann mit

Wasser gewaschen. Trockengewicht 5,2 g, Schmp. 79°. — Beim Verdünnen mit Wasser wurden aus der Mutterlauge noch weitere 3,2 g mit etwas niedrigerem Schmelzpunkt gewonnen (ber. 8,41 g).

Durch Umkrystallisieren (aus Aceton) wurde der oben genannte Schmp. 79° nicht erhöht.

6,250 mg Subst.: 17,835 mg CO₂, 6,060 mg H₂O. — 0,2548, 0,2287 g Subst.: 0,1170, 0,1050 g AgCl.

C ₂₀ H ₃₃ Cl (308,72)	Ber. C 77,74	H 10,77	Cl 11,49
	Gef. „ 77,80	„ 10,85	„ 11,36, 11,36

1,7358 g in Benzol zu 25 ccm gelöst ($c = 6,94$), α_D im 2-dm-Rohr = - 4,95°, $[\alpha]_D^{21,5} = - 35,7^\circ$.

Das Hydrochlorid des 1- β -Difenchens, auf obige Weise dargestellt, schmolz bei 79°.

1,6285 g in Benzol zu 25 ccm gelöst ($c = 6,51$), α_D im 2-dm-Rohr = + 4,65°, $[\alpha]_D^{21,5} = + 35,7^\circ$.

Auf dieselbe Weise wurde noch das d,l- β -Difenchenhydrochlorid aus krystallinem d,l- β -Difenchen (in quantitativer Ausbeute) erhalten. Zarte Blättchen, Schmp. 80°. — Gemische von racemischem und optisch-aktivem Hydrochlorid schmelzen bei etwa 71—75°.

Aus den flüssigen Difenchengemischen, die durch Dimerisation von racemischen Fenchenen dargestellt waren (S. 91), wurde das krystalline d,l- β -Difenchenhydrochlorid nur in einer Ausbeute von 24,9 bzw. 25,7% d. Th. erhalten.

Die annäherungsweise bestimmte Löslichkeit des optisch-aktiven Hydrochlorids in einigen Lösungsmitteln ist ein wenig größer als die des racemischen (Gramm in 100 ccm):

	Eisessig	Chlorwasserstoff-Eisessig	Aceton
d- β -Difenchenhydrochlorid	1,7	1,3	5,3
d,l- β -Difenchenhydrochlorid	1,4	1,1	3,3

β -Difenchenhydrobromid (IXb)

Das Hydrobromid des d- β -Difenchens wurde durch Behandeln des Difenchens mit überschüssigem, bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig dargestellt. Die durch Zusatz von Wasser ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Rohausbeute quantitativ. Dünne Blättchen aus Aceton, Schmp. 76—78°.

5,215 g Subst.: 12,980 g CO₂, 4,360 g H₂O. — 0,1501, 0,2317 g Subst.: 0,0785, 0,1239 g AgBr.

C ₂₀ H ₃₃ Br (353,18)	Ber. C 67,95	H 9,42	Br 22,63
	Gef. „ 67,90	„ 9,37	„ 22,26, 22,76

2,2523 g in Benzol zu 14,18 ccm gelöst ($c = 15,89$), α_D in 0,5-dm-Rohr = - 5,25°, $[\alpha]_D^{20} = - 66,1^\circ$.

Die Regenerierung des β -Difenchens aus dem Hydrobromid läßt sich leicht vornehmen, so durch 2-tägiges Stehenlassen in überschüssiger alkoholischer Kaliumhydroxydlösung bei Zimmertemperatur oder durch Erwärmen des Hydrobromids im Luftstrom bei etwa 70°. — Das Hydrochlorid muß man dagegen lange Zeit in alkoholischer Kalilösung kochen oder 5 Stunden in Chinolin bei 150° erhitzen, um ein einigermaßen reines β -Difenchen zu erhalten.

Bromierung des β -Difenchens

Mit 1 Mol Brom. 2 g des d- β -Difenchens in 150 ccm Eisessig verbrauchten schnell 31,0 ccm einer Brom-Eisessiglösung (die für 1 Mol Brom berechnete Menge war 30,2 ccm). Die Farbe blieb nach diesem Zusatz längere Zeit bestehen. Wasser wurde zugesetzt, das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen und mit reichlichen Mengen Wasser gewaschen. (In dem Waschwasser wurden 1,14 Mol Bromwasserstoff als AgBr nachgewiesen). Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther bei Zimmertemperatur vertrieben und der Rückstand mehrere Tage lang im Vakuumexsiccator über Natronkalk bewahrt. Farb- und geruchlose Flüssigkeit (Subst. I). Später wurden die in der Flüssigkeit allmählich gebildeten Krystalle abgesaugt und auf Ton gepreßt. Die Substanz schmilzt nach Umkrystallisieren aus Benzol (kleine Prismen) bei 48—49° (Subst. II). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

0,2481 g Subst. I, 0,2525, 0,1501 g Subst. II: 0,1342, 0,1348, 0,0801 g AgBr.

C ₂₀ H ₃₁ Br (351,17)	Ber. Br 22,76	Gef. Br 23,02, 22,72, 22,71
---	---------------	-----------------------------

0,2805 g Subst. II in Benzol zu 9,94 ccm gelöst ($c = 2,82$), α_D im 1-dm-Rohr = + 8,59°, $[\alpha]_D^{20} = + 304,6^\circ$.

Die Monobromverbindung (Subst. II) ist gegen soda-alkalische Kaliumpermanganatlösung beständig und verbraucht nur

sehr langsam Brom in Eisessiglösung. Bei langem Aufbewahren wird sie unter Bromwasserstoffabspaltung und Braunfärbung zersetzt.

Bromierung nach P. Lipp¹⁾. 2 g d- β -Difenchen wurden in 10 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und bei -8° allmählich mit 1,17 g trockenem Brom (1 Mol) in 7 ccm CS_2 -Lösung versetzt, wonach der Bromverbrauch sofort deutlich langsamer wurde. (Schon im Anfang wurde die Entwicklung von HBr konstatiert.) Das Lösungsmittel wurde i. V. bei Raumtemperatur rasch verdampft und darin bis zur Gewichtskonstanz gelassen. Dicke, beinahe geruchlose Flüssigkeit.

0,3255 g Subst.: 0,1802 g AgBr.

$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{Br}$ (351,17) Ber. Br 22,76 Gef. Br 23,56

Die in der Flüssigkeit später in reichlicher Menge gebildeten Krystalle erwiesen sich identisch mit der oben beschriebenen Monobromverbindung (Mischschmelzpunkt).

Mit 2 Mol Brom. 3 g d- β -Difenchen wurden in 5 ccm Chloroform gelöst und eine 3,249-norm. Brom-Chloroformlösung bei Zimmertemperatur zugetropft. Die HBr-Entwicklung war deutlich. Bei etwa 7 ccm (1 Mol Brom = 6,8 ccm) wurde die Entfärbung des Broms deutlich langsamer. Im ganzen wurden 13,6 ccm (= 2 Mol Brom) zugesetzt und nach der unter starker HBr-Entwicklung erfolgten Reaktion das Lösungsmittel und der Bromwasserstoff i. V. vertrieben. Die nach einigen Tagen gebildeten Krystalle wurden aus Aceton umkrystallisiert (2,3 g). Schöne, farblose Nadeln, Schmp. 108—109,5°.

4,523 mg Subst.: 9,285 mg CO_2 , 2,925 mg H_2O . — 0,1273 g Subst.: 0,1110 mg AgBr.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Br}_2$ (430,20) Ber. C 55,80 H 7,03 Br 37,16
Gef. „ 55,98 „ 7,24 „ 37,11

1,7625 g in Benzol zu 25 ccm gelöst ($c = 7,05$), α_D im 2-dm-Rohr = + 28,75°, $[\alpha]_D^{20} = + 203,9^\circ$.

Die Dibromverbindung läßt sich unverändert aufbewahren. Beim längeren Stehen mit überschüssigem Brom in Chloroformlösung wird eine Bromwasserstoff-Entwicklung bemerkbar.

Auch das β -Difenchenhydrobromid (IXb) verbraucht in CHCl_3 -Lösung Brom unter starker HBr-Entwicklung. Bisher konnte jedoch kein bestimmtes Reaktionsprodukt aus der Lösung isoliert werden.

¹⁾ P. Lipp, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 569 (1923), Darstellung des as. Diphenyläthylendibromids.

Dihydro- β -difenchen (VIII)

5,445 g d- β -Difenchen wurden in 50 ccm Eisessig mit 150 mg Platinmohr¹⁾ (nach Willstätter-Feulgen) unter Wasserstoff geschüttelt. Nach 7,5 Stunden waren 465 ccm (0°, 760 mm) Wasserstoff aufgenommen worden (für 1 Mol berechnet sich 448 ccm), wonach kein Wasserstoff mehr verbraucht wurde. Das zum Teil gelöste Dihydro- β -Difenchen wurde durch Wasserzusatz abgeschieden und in ätherischer Lösung mit Natronlauge gewaschen. Nach dem Vertreiben des getrockneten Äthers destillierte der ganze Rückstand unter 10 mm bei 178,5 bis 179°. Geruchlose Flüssigkeit. Gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung völlig beständig; verbraucht nur eine minimale Menge Brom.

4,218, 4,476 mg Subst.: 13,575, 14,350 mg CO₂, 4,610, 5,010 mg H₂O.

C₂₀H₃₄ (274,27) Ber. C 87,50 H 12,50
Gef. „ 87,79, 87,42 „ 12,23, 12,52

$n_D^{20} = 0,9397$, $n_D^{20,4} = 1,4990$ ($n_D^{20} = 1,4992$), M_D ber. 85,76, gef. 85,73.
 α_D im 0,25-dm-Rohr = + 8,49°, $[\alpha]_D^{20} = + 36,14^\circ$.

Titration des β -Difenchens mit Benzopersäure

1,0118 g d- β -Difenchen wurden bei 0° mit 50 ccm 0,342-norm. Benzopersäure-Chloroformlösung versetzt und aus der in Eiswasser aufbewahrten Lösung von Zeit zu Zeit Proben zur Titration²⁾ (vgl. Tab. 3) entnommen. — Die Benzopersäure-Chloroformlösung war durch längeres Aufbewahren so stabilisiert worden, daß die Kontrollösung während der Reaktionsdauer gar keine Veränderung erlitt.

Tabelle 3

Zeit	0	1'	10'	1 ^h 30'	11 ^h 35'	25 ^h	34 ^h
5 ccm der Lösung verbrauchen ccm n/10-Thiosulfat	16,74	9,15	8,75	7,50	5,45	5,10	5,10
Atome Sauerstoff verbraucht	0	1,04	1,10	1,27	1,55	1,60	1,60

¹⁾ Mit Palladiumkatalysatoren (in Methanol) ist die Hydrierung nicht gelungen.

²⁾ Die Titrations wurden nach H. Meerwein, J. prakt. chem. [2] 113, 22 (1926), ausgeführt.

Die Reaktion ist also im Anfang äußerst schnell. Mehr als 1,65 Mol Benzopersäure wurden bei keinem sorgfältig ausgeführten Versuch verbraucht.

Oxydation des β -Difenchens mit Kaliumpermanganat

Die Operation wurde in Acetonlösung ausgeführt. — Man verwendet zweckmäßig einen großen Überschuß an dem Oxydationsmittel, da das Aceton jedenfalls den größten Teil desselben verbraucht.

50 g d- β -Difenchens wurden in 2 Liter mit Kaliumpermanganat gereinigtes Aceton gelöst. Es wurden 100 ccm Wasser und 10 g Kaliumcarbonat zugesetzt und die Lösung auf dem Wasserbad in schwachem Sieden gehalten. Das fein geriebene Kaliumpermanganat wurde in Portionen von 5—10 g, je nach der Entfärbung der Lösung zugesetzt. Die Lösung hielt sich fortwährend alkalisch. Nach etwa 80 Stunden waren 500 g Kaliumpermanganat verbraucht. Die Lösung wurde heiß filtriert, der Manganschlamm erst mit heißem Aceton gewaschen und dann noch längere Zeit damit im Soxhletapparat behandelt, um die letzten Reste eines in reichlicher Menge gebildeten, neutralen, schwer löslichen Oxydationsproduktes (im folgenden als „NO“ bezeichnet) aus dem Braunstein zu entfernen. Von den vereinigten Auszügen wurde das Aceton durch einen hohen Widmeraufsatz abdestilliert und der Rückstand mit Wasser und Äther angerührt. Die hierbei ausgeschiedene Verbindung „NO“, etwa 20 g, wurde abgesaugt und mit ein wenig Äther nachgewaschen.

β -Fenchocamphoron (X). Die ätherische Lösung wurde von der wäßrigen Schicht abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Aus dem Rückstand, 19,8 g, destillierten (70—72°/7 mm) 8,6 g einer halbfesten Substanz, Schmelzpunkt nach dem Abpressen auf Ton 54—59°. Aus dieser Substanz bildet sich augenblicklich und in guter Ausbeute ein Semicarbazon, Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Methanol 198,5°. Mit dem Semicarbazon des aus dem β -Fenchens der d-Fenchonreihe durch Ozonolyse dargestellten β -Fenchocamphorons gemischt gab es keine Depression des Schmelzpunktes.

5,671 mg Subst.: 12,790 mg CO₂, 4,510 mg H₂O. — 4,191 mg Subst.:
0,751 ccm N₂ (18°, 764 mm).

C ₁₀ H ₁₇ ON ₃ (195,16)	Ber. C 61,50	H 8,78	N 21,54
	Gef. „ 61,50	„ 8,90	„ 21,13

Das aus dem Semicarbazon mit Oxalsäure und Wasserdampfdestillation befreite Keton schmolz bei 62—64°. Mit dem β -Fenchocamphoron (Darstellung vgl. oben, Schmp. 64°) gemischt keine Schmelzpunktsdepression.

Der in Äther gelöste, nach dem Abdestillieren des β -Fenchocamphorons zurückgebliebene Rückstand zeigte sich als unverändertes β -Difenchen, das durch ein wenig des schon obengenannten neutralen Oxydationsproduktes verunreinigt war.

β -Fenchancarbonsäure (XI). Der mit Aceton extrahierte Braunstein wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht, die wäßrige Lösung mit der obenerwähnten wäßrigen Schicht vereinigt, mit Äther gewaschen, eingedampft und mit Salzsäure mineralisauer gemacht. Die ausgeschiedene Carbonsäure, 13,6 g, wurde aus etwas verd. Eisessig umkrystallisiert. Dünne rhombische Blättchen, Schmp. 101°. Leicht löslich in Äther, Cyclohexan, Alkohol, etwas schwerer in Aceton, sehr schwer löslich in Wasser. — Das Natriumsalz der Säure krystallisiert aus Wasser, worin es ziemlich schwer löslich ist, in weißen, glänzenden Schuppen und eignet sich vortrefflich zur Reinigung der Säure.

5,526 mg Subst.: 14,680 mg CO₂, 4,990 mg H₂O.

C ₁₁ H ₁₆ O ₂ (182,14)	Ber. C 72,49	H 9,96	Gef. C 72,47	H 10,11
0,1052 g Subst. verbrauchten	5,75 ccm n/10-NaOH; ber. 5,78 ccm.			
3,1585 g in Alkohol zu 25 ccm gelöst	(c = 12,63), α_D im 2-dm-Rohr = + 2,06°, $[\alpha]_D^{20} = + 8,15^\circ$.			

Das obengenannte neutrale Oxydationsprodukt („NO“) (XXIV?) wurde aus Aceton umkrystallisiert. Feine Nadeln, Schmp. 201—202°. Löst sich ziemlich leicht in Dioxan, viel schwerer in Äther, Aceton, Alkohol und Eisessig. Praktisch unlöslich in Wasser.

4,172, 4,569, 4,487 mg Subst.: 12,015, 13,155, 12,900 mg CO₂, 4,120, 4,635, 4,460 mg H₂O.

C ₂₀ H ₃₂ O ₂ (304,26)	Ber. C 78,88	H 10,60
C ₂₀ H ₃₄ O ₂ (306,27)	Ber. „ 78,35	„ 11,19
	Gef. „ 78,54, 78,50, 78,40	„ 11,05, 11,35, 11,12

Gegen Kaliumpermanganat in heißer wäßriger, alkalischer Acetonlösung ist das neutrale Oxydationsprodukt, aus dem bisher kein Semicarbazon erhalten werden konnte, äußerst beständig. Nach lange fortgesetzter Behandlung wurde als Oxydationsprodukt nur eine kleine Menge der Säure $C_{11}H_{18}O_2$ (XI) isoliert. Der größte Teil der Substanz wurde unverändert zurückerhalten.

Gegen Alkalien beständig wird die Substanz „NO“ durch Säuren leicht verändert. Über die hierhergehörigen Reaktionen wird später berichtet.

Durch Erhitzen der Verbindung „NO“ in einem kleinen Kolben (Metallbad) auf etwa 300° zersetzt sich die Substanz. Aus dem Rohdestillat wurde durch eine erneute Destillation u. a. eine bei $194\text{--}210^\circ$ siedende Fraktion erhalten. Diese Fraktion war gegen Kaliumpermanganat ungesättigt und gab eine deutliche Aldehydreaktion (Silberspiegel). Es bildete ein Semicarbazon, Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Alkohol (Nadeln) $182\text{--}185^\circ$. Mit dem Semicarbazon des β -Fenchocamphorons gemischt eine starke Depression des Schmelzpunktes. — Die Analysen weisen darauf hin, daß hier ein (allerdings noch ziemlich unreines) Semicarbazon des der β -Fenchancarbonsäure (XI) entsprechenden Aldehyds $C_{11}H_{18}O$ vorlag.

4,926, 5,939 mg Subst.: 11,820, 14,155 mg CO_2 , 4,170, 4,980 mg H_2O .
— 4,677 mg Subst.: 0,708 ccm N_2 (22° , 762 mm).

$C_{12}H_{21}ON_3$ (223,19)	Ber. C 64,52	H 9,48	N 18,83
	Gef. „ 65,44, 64,99	„ 9,48, 9,38	„ 17,57

3,1 g der Verbindung „NO“ wurden in 80 ccm Eisessig gelöst und bei 50° mit einer titrierten Chromsäuremischung (1,1 Atom Sauerstoff) versetzt. Die grüne Lösung wurde in Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumhydroxydlösung gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand (2,4 g) i. V. destilliert.

Das Destillat, Sdp.₁₄ $85\text{--}90^\circ$, wog 1,8 g. Es war aldehydhaltig (Silberspiegel) und gab beim Behandeln mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung eine kleine Menge der β -Fenchancarbonsäure (XI). Daraus zu schließen wird durch Chromsäureoxydation der Verbindung „NO“ das obengenannte Aldehyd $C_{11}H_{18}O$ gebildet.

In der Hauptsache bestand das Destillat aber aus dem β -Fenchocamphoron, was durch die Darstellung des Semicarbazons und den Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon des aus dem β -Fenchon dargestellten β -Fenchocamphorons bewiesen wurde.

Ozonisation des β -Difenchens

10 g β -Difenchen wurden in 40 ccm Tetrachlormethan gelöst und unter energischer Eiskühlung mit Ozon bis zur Beständigkeit gegen Brom behandelt. Der Hauptteil des

Lösungsmittels wurde i. V. abdestilliert und der flüssige Rückstand nach F. C. Whitmore und J. M. Church¹⁾ mit Zinkstaub und heißem Wasser, zuletzt bei Siedetemperatur und unter Zusatz von etwas Eisessig turbiniert. Das Wasserdampfdestillat (A) wurde alkalisch gemacht, die neutralen Substanzen daraus in Petroläther aufgenommen, aus dieser Lösung der Petroläther abgetrieben und der Rest i. V. destilliert. Das Destillat (B), Sdp.₁₀ 75—87° (2,1 g) war aldehydhaltig (Silber Spiegelreaktion), weshalb es in sodaalkalischer, wäßriger Acetonlösung mit Kaliumpermanganat behandelt wurde, um das Aldehyd zu der β -Fenchancarbonsäure zu oxydieren. — Die unoxydiert gebliebenen neutralen Substanzen wurden wiederum mit Wasserdampf übergetrieben und in Petroläther (C) aufgenommen.

Die β -Fenchancarbonsäure (XI) wurde sowohl aus dem alkalisch gemachten Wasserdampfdestillat (A) als auch aus dem zinksalzhaltigen Rückstand herausgearbeitet und als sein schwer lösliches Natriumsalz gereinigt. Ausbeute an kristalliner Säure 1,4 g; der ölige Rückstand wog 2,6 g. Durch die obenerwähnte Kaliumpermanganatoxydation wurden 0,4 g dieser Säure in großer Reinheit (Schmelzpunkt des Rohproduktes 99,5—100,5°) gewonnen, was beweist, daß in dem Destillat (B) das der β -Fenchancarbonsäure entsprechende Aldehyd C₁₁H₁₈O (vgl. S. 98) wirklich vorhanden war.

β -Fenchocamphoron (X). Aus der Petrolätherlösung (C) wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand auf die übliche Weise mit Semicarbazidhydrochlorid- und Kaliumacetatlösung sowie mit Alkohol versetzt. Nachdem sie über Nacht gestanden hatte, wurde die Lösung mit Natriumcarbonat neutralisiert und Wasserdampf (D) hindurchgeleitet. Das zurückgebliebene Semicarbazon (1 g) schmolz, nach Umkristallisieren aus Alkohol, bei 199—200°. Mit dem Semicarbazon des durch Ozonisation des β -Fenchens der d-Fenchonreihe erhaltenen β -Fenchocamphorons gemischt, war keine Schmelzpunktsdepression zu beobachten.

¹⁾ F. C. Whitmore u. J. M. Church, J. Amer. chem. Soc. 54, 3712 (1932). — Auch die Apparatur glich hauptsächlich der von diesen Autoren gebrauchten.

3,911 mg Subst.: 8,825 mg CO₂, 3,090 mg H₂O. — 4,381 mg Subst.: 0,790 ccm N₂ (18°, 764 mm).

C ₁₀ H ₁₇ ON ₃ (195,16)	Ber. C 61,50	H 8,78	N 21,54
	Gef. „ 61,53	„ 8,84	„ 21,27

In oxalsaurer Lösung gespalten gab das Semicarbazon ein Keton, Schmp. 64°, das mit dem aus dem β-Fenchen der d-Fenchonreihe dargestellten β-Fenchocamphoron, Schmp. 64 bis 65°, gemischt, keine Schmelzpunktsdepression gab.

0,9972 g Subst. in Äther zu 9,95 ccm gelöst ($c = 10,02$), α_D im 1-dm-Rohr = - 1,54°, $[\alpha]_D^{17} = - 15,36^\circ$ ¹⁾.

0,4800 g Subst. in Alkohol zu 9,95 ccm gelöst ($c = 4,83$), α_D im 1-dm-Rohr = + 0,36°, $[\alpha]_D^{17} = + 7,5^\circ$ ²⁾.

β-Fenchenhydrat (XVI). Mit Wasserdampf (D) ging eine Substanz über, die in der Vorlage erstarrte (etwa 0,5 g). Sie wurde auf Ton gepreßt und sublimiert. Lange Nadeln vom Schmp. 67—68°. Geruch etwa an den des Isofenchols erinnernd.

5,445 mg Subst.: 15,555 mg CO₂, 5,700 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O (154,14) Ber. C 77,85 H 11,77 Gef. C 77,91 H 11,71

Die Eigenschaften dieser Verbindung: keine Semicarbazonbildung, völlige Beständigkeit gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung usw. riefen den Gedanken hervor, daß sie ein tertiärer Alkohol, und zwar das β-Fenchenhydrat sei. Die rac. Form dieser Verbindung haben G. Komppa und S. Beckmann ³⁾ dargestellt u. a. durch Verseifen des tertiären „Isosofenchylchlorids“ oder β-Fenchenhydrochlorids, das seinerseits sowohl aus Isosofenchylalkohol mit Phosphorpentachlorid oder aus β-Fenchen durch Addition von Chlorwasserstoff entsteht ⁴⁾. In optisch-aktiver Form wurde das β-Fenchenhydrat jetzt

¹⁾ Nach O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 302, 384 (1898), zeigt das aus dem D, d-Fenchen (β-Fenchen der d-Fenchonreihe) dargestellte β-Fenchocamphoron in ätherischer Lösung den Drehungswert $[\alpha]_D = - 16,69^\circ$.

²⁾ Daß das β-Fenchocamphoron der d-Fenchonreihe im Alkohol, umgekehrt wie im Äther, nach rechts dreht, haben wir auch für das direkt aus dem β-Fenchen dargestellte β-Fenchocamphoron nachgewiesen.

³⁾ G. Komppa u. S. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. 503, 130 (1933).

⁴⁾ Vgl. W. Qvist, Liebigs Ann. Chem. 417, 314, 316 (1918).

durch Behandeln des aus Isofenchol der d-Fenchenreihe erhaltenen „Isofenchylchlorids“ mit verd. Kaliumhydroxydlösung dargestellt. Beim Sublimieren lange Nadeln, Schmp. 67,5—68°. — Durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Methanol ebenfalls Nadeln mit unverändertem Schmelzpunkt.

4,837 mg Subst.: 13,790 mg CO₂, 5,120 mg H₂O.

C₁₀H₁₈O (154,14) Ber. C 77,86 H 11,77 Gef. C 77,78 H 11,84

0,9035 g Subst. in Benzol zu 9,95 ccm gelöst ($c=9,08$), α_D im 1-dm-Rohr = - 0,24°, $[\alpha]_D^{20} = - 2,64^\circ$.

Das Phenylurethan krystallisierte aus Petroläther in Nadeln, Schmp. 92—93°.

5,449 mg Subst.: 0,243 ccm N₂ (19°, 760 mm).

C₁₇H₂₃O₂N (273,19) Ber. N 5,13 Gef. N 5,21

Daß die obengenannte, durch Ozonisation des β -Difenchens erhaltene Verbindung C₁₀H₁₈O wirklich das optisch-aktive β -Fenchenhydrat ist, wurde durch Bestimmung des Mischschmelzpunktes beider Verbindungen — keine Depression — bewiesen. Auch die Phenylurethane beider Verbindungen — das aus der erstgenannten Verbindung dargestellte Phenylurethan krystallisierte ebenfalls aus Petroläther in Nadeln vom Schmp. 92—93° — ergaben keine Depression des Mischschmelzpunktes.

Dehydratation des β -Fenchenhydrats. Um Wasser aus dem optisch-aktiven β -Fenchenhydrat abzuspalten, wurde das (aus „Isofenchylchlorid“) dargestellte β -Fenchenhydrat (4 g) mit reinem Seesand gemischt und in einem kleinen Destillierkolben im Metallbad rasch erhitzt. Das zusammen mit Wasser übergegangene Öl wurde mit Calciumchlorid getrocknet und über Natrium rektifiziert, wobei der größte Teil, etwa 2 g, bei 152—154°/765 mm siedete.

$d_4^{20} = 0,8573$, $n_D^{20} = 1,4644$ ($n_D^{20} = 1,4639$), $M_D = 43,78$. α_D im 0,25-dm-Rohr = + 12,41°, $[\alpha]_D^{20} = + 57,85^\circ$.

Auf Grund seiner obigen Eigenschaften bestand das Terpen zum größten Teil aus optisch recht reinem β -Fenchen (XIV). Dasselbe wurde durch die Bildung einer sehr reinen β -Oxyfenchensäure bei der Kaliumpermanganatoxydation des Terpens bestätigt; Schmelzpunkt des Rohproduktes 138—139°, keine

Schmelzpunktsdepression mit der aus dem ursprünglichen β -Fenchon dargestellten β -Oxyfenchensäure (Schmp. 138–139°). Es enthielt aber auch eine reichliche Menge des γ -Fenchens (XV), was durch die mit Phenylazid erfolgte Bildung von entsprechendem Hydrotriazol¹⁾, Schmp. 177–178°, nachgewiesen wurde.

Lacton $C_9H_{14}O_2$ (XXV bzw. XXVI). Bei der Zinkstaubbehandlung des Ozonids war eine ölige Substanz entstanden, die mit Wasserdampf nicht überdestillierte. Sie wurde mit Äther extrahiert, mit Soda gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand (1,85 g) i. V. destilliert. Es ging allmählich (zwischen 120–205°/10 mm) eine dickflüssige Substanz über, die im Eisschrank teilweise krystallinisch wurde. Die Krystalle wurden auf Ton gepreßt und mit Petroläther nachgewaschen. Nach Umkrystallisieren aus Benzol–Petroläther grobe Nadeln, Schmp. 118,5°.

5,111 mg Subst.: 13,170 mg CO_2 , 4,165 mg H_2O .

$C_9H_{14}O_2$ (154,11) Ber. C 70,08 H 9,16 Gef. C 70,28 H 9,12

0,0672 g Subst. verbrauchten beim Erwärmen mit einem Überschuß Natronlauge 4,31 ccm n/10-NaOH; ber. für ein Lacton $C_9H_{14}O_2$ 4,36 ccm.

Bei einem Versuch, die dem Lacton entsprechende Oxyssäure aus der alkalischen Lösung nach Ansäuern zu isolieren, wurde ein dickflüssiges Öl erhalten, das zum Teil aus den Krystallen des Lactons bestand.

Zur Darstellung des Lactons auf anderem Wege wurden 1,9 g β -Fenchocamphoron (X) (der d-Fenchonreihe) mit Caroscher Säure (flüssiges Reagens) oxydiert¹⁾. Aus der mit Natriumcarbonat ausgewaschenen Ätherlösung wurde, nach Abdestillieren des Äthers, das Lacton sofort in Form eines Kuchens vom Schmp. 113–116° erhalten (1,5 g). Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol–Petroläther grobe, wasserklare Prismen, Schmp. 118,5°. Mit dem durch Ozonisation des β -Difenchens erhaltenen Lacton gemischt, keine Schmelzpunktsdepression.

¹⁾ K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. **501**, 28 (1933); **515**, 178 (1935).

¹⁾ Nach A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3628 (1899).

5,529 mg Subst.: 14,160 mg CO₂, 4,475 mg H₂O.

C₉H₁₄O₂ (154,11) Ber. C 70,08 H 9,16 Gef. C 69,85 H 9,06

0,4632 g Subst. in Benzol zu 9,95 ccm gelöst ($c=4,66$), α_D im 1-dm-Rohr = + 0,76°, $[\alpha]_D^{25} = + 16,32^\circ$.

Molekulargewichtsbestimmung. 9,34, 9,7 mg Substanz in 98,06, 360,7 mg Campher. $\Delta = 8,1, 4,3^\circ$.

C₉H₁₄O₂ Ber. M 154 Gef. M 470, 250.

Die Ozonisation des β -Fenchens wurde auch mit größeren Mengen des letzteren ausgeführt. Auch in dem Falle, daß das Ozonid nur durch Erwärmen mit Wasser zersetzt wurde, wurden alle die obenerwähnten Zersetzungsprodukte desselben gebildet. Die Menge des β -Fenchocamphorons war jedoch in diesem Falle etwas geringer.

Derivate und Abbau der β -Fenchan-2-carbonsäure (XI)

Das β -Fenchancarbonsäurechlorid wurde zuerst mit Hilfe von Phosphorpentachlorid (1 Mol) dargestellt. Das Rohprodukt dieser Reaktion wurde zuerst mit etwa 0,2, später mit etwa 1 Mol Brom versetzt und mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Es konnte kein Bromverbrauch wahrgenommen werden. Nach Abdestillieren des Broms und des Phosphoroxychlorids i. V. wurde der Rückstand durch Kochen mit überschüssiger Natronlauge zurück in die β -Fenchancarbonsäure verwandelt.

Später wurde das Chlorid durch Kochen mit einem Überschuß an Thionylchlorid dargestellt (die Reaktion beginnt schon bei Zimmertemperatur). Nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids wurde das β -Fenchancarbonsäurechlorid i. V. destilliert. Sdp.₁₀ 106—106,5°. Leichtbewegliche Flüssigkeit.

0,2176 g Subst.: 0,1565 g AgCl.

C₁₁H₁₇OCl (200,60) Ber. Cl 17,68 Gef. Cl 17,79

Das o-Toluidid der β -Fenchancarbonsäure bildet sich leicht schon beim Zusammenmischen des Säurechlorids mit o-Toluidin; die Reaktion wurde durch Erwärmen vervollständigt. Aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 163—163,5°.

6,335 mg Subst.: 0,293 ccm N₂ (23°, 755 mm).

C₁₃H₂₃ON (271,21) Ber. N 5,17 Gef. N 5,30

Anhydrid der β -Fenchancarbonsäure wurde erhalten, als das mit Phosphorpentachlorid dargestellte rohe Chlorid der Säure mit kalter Natriumhydroxydlösung versetzt wurde. Es entstand ein Niederschlag, der aus Aceton umkrystallisiert wurde. Glänzende Blättchen, Schmp. 95°.

5,172 mg Subst.: 14,415 mg CO₂, 4,540 mg H₂O.

C₂₂H₃₄O₃ (346,27) Ber. C 76,22 H 9,90 Gef. C 76,02 H 9,82

Das Anhydrid ist offenbar schon dem rohen Chlorid beigemischt; aus dem reinen Chlorid wurde das Anhydrid durch Behandlung mit Natriumhydroxyd nicht gebildet. — Durch Verseifen des Anhydrids mit heißer Natronlauge wurde die β -Fenchancarbonsäure in quantitativer Menge zurückgebildet.

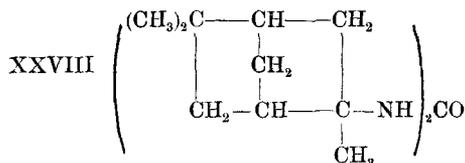
β -Fenchancarbonsäureamid (XII)

Das aus 7,3 g β -Fenchancarbonsäure mit Thionylchlorid dargestellte Säurechlorid wurde, in abs. Äther gelöst, unter Schütteln bei 0° in eine mit trockenem Ammoniak gesättigte Ätherlösung zugetropft. Dabei wurde ein starker Strom von trockenem Ammoniak durch die letztgenannte Lösung geleitet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rest mit Wasser gewaschen. Ausbeute 6,9 g, Schmp. 172—173°. Das Amid krystallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln, Schmelzpunkt wie oben 172—173°. In Benzol, Wasser und Äther ist das Amid sehr schwer löslich.

6,019, 4,784 mg Subst.: 15,965, 12,735 mg CO₂, 5,680, 4,405 mg H₂O.
— 5,107 mg Subst.: 0,339 ccm N₂ (22°, 758 mm).

C₁₁H₁₉ON (181,16) Ber. C 72,88 H 10,57 N 7,73
Gef. „ 72,37, 72,60 „ 10,56, 10,31 „ 7,66

Harnstoffderivat des β -Fenchans (XXVIII)



6,32 g (1 Mol) β -Fenchancarbonsäureamid wurden zu einer Natriumhypobromitlösung aus 7 g (5 Mol) Natriumhydroxyd und 5,57 g (1 Mol) Brom in 35 ccm Wasser unter Eiskühlung zu-

gesetzt und 1 Stunde lang energisch geschüttelt. Alsdann wurde Wasserdampf durchgeleitet und das Destillat in verd. Salzsäure aufgefangen. Nach dem Eindampfen dieser Lösung wurde nur eine kleine Menge Amino- β -fenchanhydrochlorid, Schmelzpunkt 243° (Zers.) erhalten. Der mit Wasserdampf nicht überdestillierte Teil des Reaktionsproduktes erstarrte zu einem weißen Körper (5,3 g). Aus Alkohol krystallisiert es in Nadeln, die sich bei 285° , unter Bildung leichtflüchtiger Substanzen, zersetzen. Auf Grund der Analyse stellt die Substanz das obengebildete Harnstoffderivat (XXVIII) dar.

5,440 mg Subst.: 15,080 mg CO_2 , 5,325 mg H_2O . — 4,648 mg Subst.: 0,340 ccm N_2 (23° , 759 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{ON}_2$ (332,31)	Ber. C 75,84	H 10,92	N 8,43
	Gef. „ 75,60	„ 10,95	„ 8,43

0,0730 g Subst. in Chloroform zu 9,95 ccm gelöst ($c = 0,73$), α_D im 1-dm-Rohr = $+0,20^{\circ}$, $[\alpha]_D^{27} = +27,3^{\circ}$.

Amino-2- β -fenchan (XIII)

Das obige Harnstoffderivat (XXVIII) wurde durch 3-stündiges Kochen in 50%-iger alkoholischer Kalilösung nicht verändert. Es wurde deshalb mit festem überschüssigem Kaliumhydroxyd gemischt und in einem kleinen Destillationskolben in einem Metallbad bei etwa 280° erhitzt, wobei das Amino- β -Fenchan bei etwa 170° in nahezu theoretischer Ausbeute überdestillierte.

Das Amino- β -Fenchan ist eine ölige Flüssigkeit mit starkem Amingeruch. An der Luft zieht es gierig Kohlendioxyd an unter Bildung eines festen Carbonats. Sein Hydrochlorid krystallisiert aus wäßrig-alkoholischer Lösung in großen durchsichtigen Pyramiden, die Krystallwasser enthalten und im Vakuumexsiccator verwittern.

6,979 mg Subst.: 14,615 mg CO_2 , 6,620 mg H_2O . — 4,588 mg Subst.: 0,253 ccm N_2 (27° , 761 mm). — 0,2109 g Subst.: 0,1420 g AgCl . — 0,1198 g Subst. bei 110° bis zur Gewichtskonstanz (10 Stunden) getrocknet, Gewichtsverlust 0,0114 g.

	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$				
Ber.	C 57,78	H 10,68	N 6,75	Cl 17,08	H_2O 8,68
Gef.	„ 57,13	„ 10,62	„ 6,28	„ 16,66	„ 9,52

Die krystallwasserhaltige Substanz schmilzt teilweise bei 74° , wird aber unter Verdunsten des Wassers wieder fest und

schmilzt bei etwa 242—244° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Auch die wasserfreie Verbindung wurde analysiert.

5,316 mg Subst.: 12,260 mg CO₂, 5,025 mg H₂O. — 6,043 mg Subst.: 0,336 ccm N₂ (19°, 764 mm). — 0,2226 g Subst.: 0,1693 g AgCl.

C ₁₀ H ₂₀ NCl (189,63)	Ber. C 63,28	H 10,63	N 7,39	Cl 18,70
	Gef. „ 62,90	„ 10,57	„ 6,54	„ 18,81

0,7028 g Subst. (wasserfrei) in Alkohol zu 9,95 ccm gelöst ($c=7,07$), α_D im 1-dm-Rohr = + 0,615°, $[\alpha]_D^{25} = + 8,69^\circ$.

Benzoylverbindung des Amino- β -fenchans. Das β -Aminofenchanohydrochlorid (1 Mol) wurde in wäßriger Lösung mit 10%iger Natriumhydroxydlösung (8 Mol NaOH) und Benzoylchlorid (5 Mol) versetzt und so lange geschüttelt, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden war (nach Schotten-Baumann). Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol 3-mal bis zur Konstanz des Schmelzpunktes, 159,5–160°, umkrystallisiert. Schöne Nadeln.

4,878 mg Subst.: 14,145 mg CO₂, 3,980 mg H₂O. — 6,611 mg Subst.: 0,287 ccm N₂ (18°, 764 mm).

C ₁₇ H ₂₃ ON (257,19)	Ber. C 79,32	H 9,02	N 5,45
	Gef. „ 79,09	„ 9,13	„ 5,12

Über die Mischschmelzpunkte mit den Benzoylverbindungen des auf anderem Wege dargestellten Amino- β -fenchans bzw. des Amino- α -fenchans vgl. S. 109 und 111.

Trockendestillation des Amino- β -fenchano- hydrochlorids

2 g Hydrochlorid wurden in einem kleinen Destillationskölbchen der Trockendestillation unterworfen. Bei etwa 260° (Metallbad) fing das Terpen an überzudestillieren. Das mit Wasser gewaschene und mit Calciumchlorid getrocknete Destillat wog 1,3 g (ber. 1,44 g). Über Natrium destilliert siedete das Terpen bei 152—153,5° (0,8 g).

$d_4^{25,0} = 0,8531$, daraus $d_4^{20} = 0,8578$, $n_D^{24,8} = 1,4615$ ($n_D^{20} = 1,4637$, $M_D = 43,81$ (ber. für C₁₀H₁₆F = 43,51). α_D im 1-dm-Rohr = + 47,93°, $[\alpha]_D^{24,8} = + 56,17^\circ$.

Das Terpen besteht also zum größten Teil aus optisch recht reinem β -Fenchon (XIV) der d-Fenchonreihe. Es

gab durch Kaliumpermanganatoxydation β -Oxyfenchensäure, Schmelzpunkt des Rohproduktes 135—136°, Mischschmelzpunkt ohne Depression. Wie gewöhnlich enthält es aber auch reichlich γ -Fenchon (XV), Schmelzpunkt des mit Phenylazid gebildeten Abduktes¹⁾ 177—178°.

Umsetzung des Amino- β -fenchans mit salpetriger Säure: β -Fenchonhydrat (XVI)

2 g Amino- β -fenchonhydrochlorid wurden in einer Lösung von 2 g Kaliumnitrit gelinde erwärmt.

Nach einigen Minuten sublimierten in den oberen Teil des Siedekolbens etwa 75 mg glänzende Krystalle, die herausgenommen und mit Salzsäure versetzt eine sofortige Bildung von Stickstoffoxyden hervorriefen. Die salzsaure Lösung schied beim Eindunsten Krystalle ab: Schmp. 242° (Zers.), keine Depression mit dem Amino- β -fenchonhydrochlorid. Die sublimierte Verbindung war wahrscheinlich das Nitrit des Amino- β -fenchans.

Bei stärkerem Sieden der Reaktionslösung ging allmählich ein Öl über, das im Kühler beinahe vollständig erstarrte. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Salzsäure (Stickoxydentwicklung!) und Abpressen auf Ton wurden 1,2 g einer Verbindung erhalten, welche einmal sublimiert bei 67,5—68° schmolz und keine Depression mit dem aus „Isosfenchylchlorid“ (S. 101) oder durch Ozonisation des β -Difenchons erhaltenen β -Fenchonhydrat ergab.

5,040 mg Subst.: 14,335 mg CO₂, 5,215 mg H₂O.

C₁₀H₁₈O (154,14) Ber. C 77,86 H 11,77 Gef. C 77,57 H 11,58

Das Phenylurethan krystallisierte aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 92—93°. Gemische mit den Phenylurethanen der obengenannten β -Fenchonhydrate: keine Depression des Schmelzpunktes.

Darstellung des Amino- β -fenchans aus β -Fenchon²⁾

β -Fenchon (XVII)

Das β -Fenchon, das zur Darstellung von β -Fenchon diente, war aus Isosfenchol³⁾ dargestellt und dann sorgfältig fraktioniert

¹⁾ K. Alder u. G. Stein, a. a. O.

²⁾ Vgl. S. Nametkin, Liebigs Ann. Chem. 440, 60 (1924).

³⁾ Nach W. Qvist, Liebigs Ann. Chem. 417, 313 (1918).

worden. Zur Hydrierung gelang eine Fraktion mit folgenden Eigenschaften:

Sdp.₇₇₄ 157—157,5°. $d_4^{20} = 0,8615$, $n_D^{16,0} = 1,4707$ ($n_D^{20} = 1,4689$), $M_D = 43,95$. α_D im 1-dm-Rohr = + 54,92°, $[\alpha]_D^{16} = + 63,47^\circ$.

12,8 g von obigem β -Fenchen wurden in 25 ccm Methanol gelöst und mit 0,15 g Platinmohr nach Willstätter-Feulgen versetzt. Die berechnete Menge Wasserstoff wurde sehr rasch aufgenommen. Das β -Fenchan wurde mit Wasser gewaschen, mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbad intensiv gerührt und schließlich über Natrium destilliert. Sdp.₇₆₃ 163—163,5°.

4,102 mg Subst.: 13,095 mg CO₂, 4,745 mg H₂O.
 C₁₀H₁₈ (138,14) Ber. C 86,88 H 13,13 Gef. C 87,05 H 12,94
 $d_4^{20} = 0,8570$, $n_D^{17,6} = 1,4596$ ($n_D^{20} = 1,4585$), $M_D = 44,00$ (ber. 43,98).
 α_D im 1-dm-Rohr = 12,64°, $[\alpha]_D^{17,6} = - 14,71^\circ$.

Nitro-2- β -fenchan (XVIII)

11 g β -Fenchan wurden mit 40 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,075) 6 Stunden bei 130—135° erhitzt. Die Weiterbehandlung der gebildeten Produkte geschah nach Nametkin¹⁾. Das tertiäre Nitro- β -fenchan wurde als ein farbloses, dickflüssiges Öl vom Sdp.₁₀ 111° erhalten. Ausbeute 2,5 g.

7,028 mg Subst.: 16,970 mg CO₂, 5,900 mg H₂O. — 11,045 mg Subst.: 0,702 ccm N₂ (23°, 755 mm).

C₁₀O₁₇O₂N (183,15) Ber. C 65,53 H 9,36 N 7,65
 Gef. „ 65,83 „ 9,39 „ 7,28

$d_4^{20} = 1,0521$, $n_D^{17,8} = 1,4834$ ($n_D^{20} = 1,4797$), $M_D = 49,40$ (ber. 49,52). 1,0380 g Subst. in Äthylalkohol zu 9,95 ccm gelöst ($c = 10,44$), α_D im 1-dm-Rohr = + 0,57°, $[\alpha]_D^{16} = + 5,46^\circ$.

β -Fenchocamphoron (X). Bei der Destillation des tertiären Nitro- β -fenchans destillierten zuerst ein wenig unverändertes β -Fenchan, alsdann eine kleine Zwischenfraktion mit ausgeprägtem Ketongeruch. Sie gab ein Semicarbazon, Schmelzpunkt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol 197—199°.

¹⁾ S. Nametkin, a. a. O.

4,849 mg Subst.: 10,900 mg CO₂, 3,665 mg H₂O. — 3,340 mg Subst.:
0,634 ccm N₂ (21°, 758 mm).

C ₁₀ H ₁₇ ON ₃ (195,16)	Ber. C 61,50	H 8,78	N 21,54
	Gef. „ 61,30	„ 8,46	„ 21,97

Mit dem Semicarbazon des wie gewöhnlich dargestellten β -Fenchocamphorons gemischt, gab dieses Semicarbazon keine Schmelzpunktsdepression.

Amino-2- β -fenchan (XIX)

Das tert. Nitro- β -fenchan (1,5 g) wurde mit Zinn und Salzsäure in Alkohollösung reduziert. Das aus der stark alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf abgetriebene Amin wurde in verd. Salzsäure aufgenommen und die saure Lösung mit Petroläther gewaschen und eingedampft. Es krystallisierten anfangs 0,2 g Hydrochlorid, das zuerst bei 65°, dann bei 225° (Zers.) schmolz (vgl. S. 106). Der undeutlich krystallisierte größere Teil des Hydrochlorids wurde in die Benzoylverbindung überführt (vgl. S. 106). Diese schmolz nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol (Nadeln) bei 156,5—157,5° und gab keine Schmelzpunktsdepression mit der Benzoylverbindung des aus der β -Fenchancarbonsäure hergestellten Amins.

Darstellung des Amino- α -fenchans¹⁾

α -Fenchan (XX)

Das α -Fenchan wurde aus reinem Fenchol der d-Fenchonreihe nach der Xanthogenatmethode dargestellt und durch 4-maliges Fraktionieren von dem gleichzeitig entstandenen Cyclofenchan getrennt. Zur Hydrierung gelang eine bei 157,9 bis 158°/748 mm siedende Fraktion mit folgenden Eigenschaften:

$d_4^{20} = 0,8696$, $n_D^{19,9} = 1,4742$ ($n_D^{20} = 1,4742$), $M_D = 43,99$ (ber. 43,51).
 α_D im 1-dm-Rohr = - 36,42°, $[\alpha]_D^{19,7} = - 41,86^\circ$.

25 g α -Fenchan wurden in 25 ccm Äthanol gelöst und mit 0,1 g Platinmohr nach Willstätter-Feulgen hydriert. Ziemlich rasch wurden 4640 ccm Wasserstoff (21°, 756,7 mm) verbraucht (ber. 4560 ccm). Nach der Reinigung mit Kaliumpermanganat siedete das α -Fenchan scharf bei 165,3°/752 mm.

4,762 mg Subst.: 15,200 mg CO₂, 5,640 mg H₂O.

C₁₀H₁₈ (138,14) Ber. C 86,88 H 13,13 Gef. C 87,05 H 13,25

$d_4^{20} = 0,8639$, $n_D^{19,8} = 1,4626$ ($n_D^{20} = 1,4625$), $MR = 43,99$ (ber. 43,98).
 α_D im 1-dm-Rohr = - 34,22°, $[\alpha]_D^{19,8} = - 39,60^\circ$.

¹⁾ Vgl. S. Nametkin, a. a. O.

Nitro-2- α -fenchan (XXI)

Das α -Fenchan wurde ganz wie oben das β -Fenchan mit Salpetersäure behandelt. Das tertiäre Nitro- α -fenchan, Sdp.₁₆ 122°, ist eine durchsichtige, campherartige Masse von eigentümlichem, ziemlich angenehmen Geruch, Schmp. 57—58°. Sehr leicht löslich in Äthylalkohol, Äther und Petroläther.

4,238 mg Subst.: 10,200 mg CO₂, 3,560 mg H₂O. — 6,673 mg Subst.: 0,423 ccm N₂ (20°, 758 mm).

C ₁₀ H ₁₇ O ₂ N (183,15)	Ber. C 65,52	H 9,36	N 7,65
	Gef. „ 65,65	„ 9,40	„ 7,37

1,4530 g Subst. in Alkohol zu 25 ccm gelöst ($c=5,81$), α_D im 2 dm-Rohr = - 9,78°, [$\alpha_D^{22} = - 84,1^\circ$].

α -Fenchocamphoron. Bei der Destillation des tertiären Nitro- α -fenchans destillierten zuerst ein wenig unverändertes α -Fenchan, alsdann eine bei etwa 92—99°/20 mm siedende, teilweise erstarrende Fraktion. Diese gab ein Semicarbazon, Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 220—221°.

5,552 mg Subst.: 12,520 mg CO₂, 4,450 mg H₂O. — 3,372 mg Subst.: 0,618 ccm N₂ (19°, 755 mm).

C ₁₀ H ₁₇ ON ₃ (195,16)	Ber. C 61,50	H 8,79	N 21,54
	Gef. „ 61,49	„ 8,97	„ 21,29

Mit dem Semicarbazon des aus dem α -Fenchan durch Ozonisation dargestellten α -Fenchocamphorons gemischt, war keine Depression des Schmelzpunktes zu beobachten. Also ist bei der Nitrierung des α -Fenchans als Nebenprodukt das α -Fenchocamphoron entstanden. — Die Bildung eines Ketons C₁₀H₁₆O [Isobornylon Nametkins¹⁾] haben wir bei der Behandlung des α -Fenchans mit Salpetersäure nicht konstatieren können.

Aus der sauren, wäßrigen Nitrierflüssigkeit wurde die cis-Apocampfersäure, Schmp. 206—207°, auf dieselbe Weise, wie es schon Nametkin²⁾ gemacht hat, isoliert. — Schmelzpunkt des Anhydrids 177—178,5°.

Amino-2- α -fenchan (XXII)

Die Reduktion des tert. Nitro- α -fenchans wurde wie oben mit Zinn und Salzsäure ausgeführt. Das nach der Wasser-

¹⁾ S. Nametkin, a. a. O. Vgl. S. Nametkin u. A. Sseliwanowa, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 57, 65 (1925); C. 1926, I, 2689.

²⁾ S. Nametkin, a. a. O.

dampfdestillation in Petrolätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknete Amino- α -fenchan hatte den Sdp.₇₆₅ 201,3—201,5°. Feste, sehr weiche Masse mit starkem Amingeruch, Schmelzpunkt 26—27,5°.

4,7628 g Subst. in Alkohol zu 25 ccm gelöst ($c = 19,05$), α_D im 2-dm-Rohr = - 20,51°, $[\alpha]_D^{20}$ = - 53,8°.

Das Amin wurde in Alkohollösung ins Hydrochlorid überführt. Das in schönen Blättchen kristallisierte Hydrochlorid zersetzt sich bei etwa 270°.

6,012, 5,433 mg Subst.: 13,860, 12,575 mg CO₂, 5,700, 5,080 mg H₂O. — 4,135 mg Subst.: 0,246 ccm N₂ (16°, 772 mm).

C ₁₀ H ₂₀ NCl (189,63)	Ber. C 63,28	H 10,63	N 7,39
	Gef. „ 62,87, 63,13	„ 10,61, 10,47	„ 7,14

0,6520 g Subst. in Alkohol zu 9,95 ccm gelöst ($c = 6,55$), α_D im 1 dm-Rohr = - 1,70°, $[\alpha]_D^{20}$ = - 25,9°.

Die nach Schotten-Baumann dargestellte Benzoylverbindung des Amino- α -fenchans wurde nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol in groben Nadeln vom Schmelzpunkt 155—155,5° erhalten. Die Mischung mit dem Benzoylderivat des aus der Säure C₁₁H₁₈O₂ dargestellten Amino- β -Fenchans schmolz bei 133—136°.

4,289 mg Subst.: 12,425 mg CO₂, 3,490 mg H₂O. — 5,672 mg Subst.: 0,255 ccm N₂ (22°, 745 mm).

C ₁₇ H ₂₃ ON (257,19)	Ber. C 79,32	H 9,02	N 5,45
	Gef. „ 79,02	„ 9,11	„ 5,10

Trockendestillation des Amino- α -fenchanhydrochlorids

Die Trockendestillation des Amino- α -fenchanhydrochlorids wurde auf dieselbe Weise wie die des Amino- β -fenchanhydrochlorids (S. 104) vorgenommen. 6,66 g Hydrochlorid gaben 4,6 g Terpen (ber. 4,8 g). Es siedeten (über Natrium) bei 752 mm:

Fr. I, 148,5—153,5°, 1,1 g. Fr. II, 153,5—157,5°, 2,4 g.

Fr. I. $d_4^{20} = 0,8618$, $n_D^{21,2} = 1,4638$ ($n_D^{20} = 1,4643$), $M_D = 43,62$.
 α_D im 1-dm-Rohr = - 17,19°, $[\alpha]_D^{19} = - 19,92°$.

Fr. II. $d_4^{20} = 0,8645$, $n_D^{21,2} = 1,4690$ ($n_D^{20} = 1,4695$), $M_D = 43,90$.
 α_D im 1-dm-Rohr = - 21,43°, $[\alpha]_D^{19} = - 24,76°$.

Bei der Oxydation mit einer kleinen Menge Kaliumpermanganat wurde aus der Fr. I eine Oxyfenchensäure (roh) vom Schmp. 142—146°, aus Fr. II vom Schmp. 152—155° erhalten. Mit der aus reinem α -Fenchon dargestellten α -Oxyfenchensäure (Schmp. 155—156°) gaben die Säuren keine Schmelzpunktsdepression. — Mit Phenylazid gab das Terpen kein Addukt, woraus zu schließen ist, daß es kein γ -Fenchon enthält. Wahrscheinlich enthält es neben dem α -Fenchon nur etwas Cyclofenchon.

Das flüssige Nebenprodukt des krystallinen β -Difenchens

Vorläufig (vgl. S. 82) seien nur einige Versuche über die Eigenschaften und Reaktionen dieser Substanz kurz erwähnt.

Das von dem krystallisierten Teil des β -Difenchens befreite Dimerisationsprodukt der Fenchene, das noch eine beträchtliche Menge von β -Difenchon gelöst enthält, ist ein farb- und geruchloses, schwerbewegliches Öl, Sdp.₁₀ 170—172°, Sdp.₇₆₀ 325—327°.

$d_4^{20} = 0,9432$, $n_D^{20,8} = 1,5077$ ($n_D^{20} = 1,5090$), M_D ber. = 85,29, M_D gef. = 86,24, $EM_D = + 0,95$, $E\Sigma_D = + 0,35$. — α_D im 1-dm-Rohr = + 32,22°, $[\alpha]_D^{20} = + 34,16^\circ$.

Durch Kaliumpermanganat ist das flüssige Gemisch gleich schwer oxydierbar wie das krystalline β -Difenchon.

Bei der Hydrierung (Verfahren vgl. S. 95) verbraucht das flüssige Gemisch sehr genau 1 Mol H_2 . Das Hydrierungsprodukt hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{34}$ und erweist die für diesen gesättigten Kohlenwasserstoff berechnete Molekularrefraktion.

Beim Behandeln mit Bromwasserstoff-Eisessig bildet sich ein teilweise öliges Produkt, das die Zusammensetzung $C_{20}H_{33}Br$ besitzt. Der krystalline Teil erweist sich als identisch mit dem Hydrobromid (IX b) des krystallinen β -Difenchens.

Ebenso verhält sich das flüssige Difenchengemisch gegen Chlorwasserstoff-Eisessig. Aus dem obengenannten Gemisch ($[\alpha]_D^{20} = + 34,16^\circ$) wurden 52,4% d. Th. an krystallinem β -Difenchonhydrochlorid (IX a) erhalten; im allgemeinen wechselt die Menge desselben von 50—65%.

Bei der Titration mit Benzopersäure, die gleichzeitig mit der Titration des β -Difenchens (S. 95) ausgeführt wurde, ver-

brauchte das flüssige Gemisch in 11 Minuten 0,98, in 32 Stunden 1,28 Atome Sauerstoff.

Gegen Brom verhält sich das flüssige Difenchengemisch im wesentlichen wie das β -Difenchen.

Isomerisation des β -Difenchens

Die Isomerisation des β -Difenchens durch aktiviertes Floridin wurde in verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln studiert. Zur Verfolgung der Reaktion wurde der schon oben (S. 88) beschriebene Apparat benutzt. Die ganze Anordnung und Ausführung der Versuche war dieselbe wie bei der Dimerisation der Fenchene.

Als Beispiel erwähnt sei eine Isomeration von 5 g β -Difenchen, in Toluol zu 35 ccm gelöst.

Tabelle 4

Zeit	0	2 ^h 31'	4 ^h 22'	16 ^h 22'	23 ^h 30'	46 ^h	145 ^h
$[\alpha]_D^{ca. 20^\circ}$	+ 66,3	+ 38,2	+ 36,1	+ 35,2	+ 33,5	+ 32,5	+ 31,3 ^o
Katalysatorzusatz	1 g	—	1 g	1 g	—	—	—

Produkte von mehreren Versuchen (der Endwert von $[\alpha]_D$ im Mittel etwa + 30^o) wurden vereinigt, das Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel durch Wasserdampfdestillation entfernt und das in Ätherlösung getrocknete Dimere i. V. destilliert. Sdp.₁₀ 169—172^o, 35,7 g. Rückstand (sehr dickflüssig) 3 g.

Aus dem Destillat krystallisierten allmählich 7 g von β -Difenchen, die abfiltriert wurden. Der flüssige Teil hatte die Eigenschaften:

$$d_4^{20} = 0,9436, \quad n_D^{20,7} = 1,5091 \quad (n_D^{20} = 1,5094), \quad M_D \text{ gef.} = 86,22,$$

$$EM_D = + 0,93, \quad E\Sigma_D = + 0,34.$$

$$\alpha_D \text{ im 1-dm-Rohr} = + 20,47^\circ, \quad [\alpha]_D^{20,6} = + 21,70^\circ.$$

Wie die physikalischen so sind auch die chemischen Eigenschaften dieses flüssigen Gemisches denen des oben genannten Gemisches sehr ähnlich. Es erübrigt sich, die diesbezüglichen Versuche und deren Ergebnisse hier wiederzugeben. — An krystallinem β -Difenchenhydrochlorid (IX a) wurden aus diesem Difenchengemisch nur 37,1% d. Th. erhalten, was wohl

im Zusammenhang mit dem ziemlich niedrigen Drehungswert dieses Difenchengemisches steht.

Die für die vorliegende Arbeit benötigte erhebliche Menge von Fenchenen haben hauptsächlich die Herren Stud. chem. A. Lehtipuro und H. Leitso von technischem Fenchol ausgehend hergestellt. Die Analysen sind von Herrn Mag. phil. A. Auterinen ausgeführt worden.

Dem Finnischen Kulturfonds (Suomen Kulttuuri-rahasto), der durch ein Stipendium die Durchführung dieser Untersuchung sehr gefördert hat, sei der wärmste Dank ausgesprochen.