

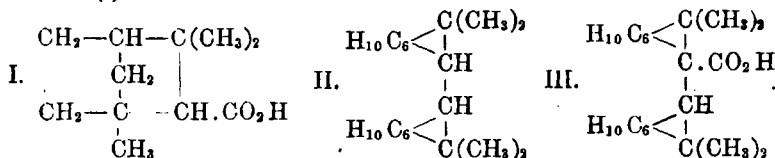
Mitteilungen.

78. Gust. Komppa und S. V. Hintikka: Über die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Magnesium- verbindung des Fenchylchlorids.

[Aus dem Laboratorium der Technischen Hochschule in Finnland.]

(Eingegangen am 1. Februar 1913.)

Wie bekannt, hat man auch aus einigen Halogenverbindungen der Terpenreihe nach der Grignardschen Methode Carbonsäuren dargestellt, so wurde z. B. von Zelinsky¹⁾ und Houben²⁾ aus Bornyljodid resp. Pinenchlorhydrat mittels Magnesium und Kohlendioxyd die Camphancarbonsäure resp. Hydropinencarbonsäure gewonnen. Um unsere bis jetzt noch sehr dürftige Kenntnis solcher Säuren etwas zu erweitern, haben wir die unseres Wissens noch nicht dargestellte Hydrofenchencarbonsäure (Formel I) durch Einleiten von Kohlendioxyd in die ätherische Lösung des Magnesium-Fenchylchlorids bereitet. Dabei entstehen noch als Nebenprodukte Hydrodifenchene (Formel II) und Hydrodifenchencarbonsäure (Formel III) nebst bedeutenden Mengen von Fenchon und etwas Fenchylalkohol(?).



Im großen und ganzen verläuft also diese Reaktion ebenso kompliziert wie die des Pinenchlorhydrats nach den Untersuchungen von Houben und seinen Mitarbeitern. Nur die der Hydrodifenchencarbonsäure entsprechende Pinen-Verbindung ist früher nicht beobachtet worden.

Experimentelles.

Es gelangten zwei optisch verschiedene, aus *L*-Fenchylalkohol dargestellte Fenchylchloride zur Anwendung. Das eine war optisch inaktiv, das andere war aktiv: $\alpha = -6.0'$ (18° , das Rohr 100 mm).

90 g inaktives Fenchylchlorid wurden in 150 g absolutem Äther gelöst und mit 12 g Magnesiumband versetzt. Die Flasche war mit einem Queck-

¹⁾ B. 35, 4418 [1902].

²⁾ B. 35, 2519, 3695 [1902]; 38, 3799 [1905]; 43, 3435 [1910]. Siehe auch Barbier und Grignard, Bl. [3] 31, 840, 951.

silberverschluß luftdicht verschlossen. Nach Verlauf von einem Tage war noch keine Reaktion zu bemerken, weshalb einige Tropfen Methyljodid zugesetzt wurden. Nach einigen Minuten begann jetzt eine wahrnehmbare Reaktion, die einige Tage dauerte. Während dieser Zeit wurde die Flasche mit Wasser abgekühlt und von Zeit zu Zeit geschüttelt. Nach etwa 8 Tagen war keine Reaktion mehr wahrzunehmen. Es war eine grauweiße Fällung entstanden. Dann wurde während 4—5 Stunden trockne Kohlensäure eingeleitet und die Mischung nun in Eiswasser gespült, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und einmal mit Wasser gewaschen. Es blieben nach der Reaktion ca. 3 g Magnesium unverändert zurück.

Das aktive Fenchylchlorid (100 g) wurde genau so wie das inaktive behandelt. Bei dieser Reaktion blieben auch einige Gramm Magnesium unverändert.

Hydrofenchon-carbonsäure, $C_{10}H_{17}.CO_2H$.

Aus dem inaktiven Chlorid. — Die ätherische Lösung der obigen Reaktion wurde mit Sodalösung geschüttelt. Dabei bildete sich an der Grenze der Lösungen eine bedeutende Emulsion. Die Sodalösung wurde abgelassen und die weiße, unlösliche Emulsion abfiltriert. Aus der mit verdünnter Salzsäure angesäuerten Sodalösung schied sich ein farbloses, dickes Öl aus, welches in Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert wurde. Das Öl siedete bei $125-130^\circ$ (10 mm) und wurde nur teilweise krystallinisch. Die Ausbeute betrug ca. 12 g, der Siedepunkt nach mehrmaligem Fraktionieren $130-133^\circ$ (12 mm). Der ölige Teil wurde von dem krystallinischen abgesaugt und die Krystalle auf Fayence gestrichen. Aus dem Öl schieden sich während des Stehens noch immer Krystalle von derselben festen Säure aus.

Die Krystalle waren klebrig und konnten schwer umkrystallisiert werden. Sie wurden daher in das ziemlich schwer lösliche Natriumsalz übergeführt und das Salz aus Wasser umkrystallisiert. Aus dem reinen Natriumsalz wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure die reine Säure abgeschieden. Sie bildet weiche, bei $45-46^\circ$ schmelzende Blätter und ist optisch inaktiv.

0.1666 g Subst.: 0.4450 g CO_2 , 0.1465 g H_2O .

$C_{11}H_{18}O_2$. Ber. C 72.46, H 9.97.

Gef. » 72.84, » 9.77.

Zur Neutralisation verbrauchten 0.1432 g der Säure 7.85 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Ber. $C_{10}H_{17}.CO_2H$ 7.86 ccm.

Aus dem aktiven Chlorid. — Die aus den Reaktionsprodukten genau so wie auch bei dem inaktiven Fenchylchlorid isolierte Hydrofenchon-carbonsäure bestand aus einer festen, weißen, durchscheinenden Masse und siedete bei $140-142^\circ$ (20 mm). Der Schmelzpunkt lag nach mehrmaligem Destillieren bei $52-53^\circ$. Die Säure hatte einen

schwach terpentin-ähnlichen Geruch und war sehr leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sie war optisch inaktiv.

Die Säure scheint mit der aus dem inaktiven Chlorid erhaltenen Säure identisch zu sein, obgleich diese nicht so rein erhalten wurde wie jene. Die Mischung beider Säuren schmolz nämlich bei 46–50°. Übrigens ist die Reinigung solcher Säuren, wie auch Houben (loc. cit.) gezeigt hat, sehr schwierig.

Das Amid der Hydrofenchene-carbonsäure wurde aus dem mit Phosphor-trichlorid erhaltenen rohen Säurechlorid mit Ammoniaklösung hergestellt. Es schied sich beim Umkrystallisieren aus Ligroin in kurzen Prismen vom Schmp. 107° aus und war ziemlich schwer löslich in kaltem Ligroin.

0.1600 g Subst.: 11.0 ccm N (16°, 760 mm).

$C_{10}H_{17}.CONH_2$. Ber. N 7.73. Gef. N 8.01.

Anilid, aus Säurechlorid und ätherischer Anilinlösung hergestellt, krystallisiert aus Benzol in feinen, langen Nadeln vom Schmp. 105–106°.

Die Säure ließ sich auch leicht bromieren, aber wegen der kleinen Mengen konnten wir die bromierte Säure nicht weiter untersuchen.

Hydro-difenchene-carbonsäure, $C_{10}H_{17}.C_{10}H_{14}.CO_2H$.

Die Bildung dieser Säure konnten wir nur bei Verarbeitung des inaktiven Fenchylchlorids beobachten. — Die oben beschriebene, beim Schütteln der ätherischen Lösung des Reaktionsprodukts von Kohlendioxid und Magnesiumverbindung mit Sodawasser entstandene, abfiltrierte Emulsion wurde auf Fayence bald krystallinisch und konnte dann aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden. Sie bildete schöne, glänzende Blätter, die ziemlich schwerlöslich in kaltem Alkohol und sehr schwer löslich in Wasser waren. Die Krystalle wurden mit verdünnter Schwefelsäure gerieben, wobei man eine weiße, feinkrystallinische Säure erhielt, die aus heißem, wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiert wurde. Schmp. 106°.

0.1266 g Subst.: 0.3668 g CO_2 , 0.1258 g H_2O .

$C_{21}H_{34}O_2$. Ber. C 79.16, H 10.79.

Gef. » 79.02, » 11.04.

Zur Neutralisation verbrauchten 0.1271 g Säure 3.94 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Ber. $C_{20}H_{32}CO_2H$ 3.87 ccm.

Die Säure krystallisiert aus wasserhaltigem Alkohol in langen, glänzenden Nadeln. Sie ist ziemlich leicht löslich auch in kaltem Alkohol. Die Ausbeute an dieser Säure war so gering, daß wir aus dem gereinigten Produkt keine Derivate herstellen konnten.

Hydro-difenchene, $C_{20}H_{34}$.

Die mit Sodalösung geschüttelten ätherischen Lösungen, welche die neutralen Reaktionsprodukte enthielten, hinterließen nach Abdestil-

lieren des Lösungsmittels bedeutende Mengen davon. Bei der Reaktion des inaktiven Fenchylchlorids (90 g) erhielten wir ca. 60 g neutrale Produkte. Von dieser Menge destillierten 30 g bei 30–65°, 4 g bei 65–130° und 20 g bei 130–165° (10 mm).

Die Fraktion 130–165° (10 mm) der neutralen Bestandteile, bei der Reaktion des inaktiven Fenchylchlorids, wurde fraktioniert. Schließlich erhielten wir einen bei 155–157° (10 mm) siedenden Kohlenwasserstoff. Er war farb- und geruchlos, glycerinähnlich.

0.1607 g Subst.: 0.5162 g CO₂, 0.1764 g H₂O.

C₂₀H₃₄. Ber. C 87.48, H 12.52.

Gef. » 87.61, » 12.30.

$D_4^{17} = 0.9564$; $n_D = 1.50928$. Mol.-Ref. = 85.69 (ber. nach Eisenlohr für eine gesättigte Verbindung C₂₀H₃₄ = 85.76). — Optisch nur sehr schwach aktiv.

Für das Hydro-difenchon aus den Reaktionsprodukten des aktiven Fenchylchlorids ergaben sich folgende Konstanten:

Sdp. 155–156° (10 mm); $D_4^{17} = 0.9652$; $n_D = 1.51299$. Mol.-Ref. 85.43 (ber. 85.76). — Optisch-aktiv: $\alpha = +5^\circ 30'$ (in einem Rohr von 50 mm, bei 18°).

Fenchon. Die Fraktion 30–65° (10 mm) wurde unter gewöhnlichem Druck weiter fraktioniert, wobei die Hauptmenge bei 152–155° übergang. Sie enthielt ein wenig Fenchylchlorid. Durch Erwärmen mit Anilin, Ansäuern und Essigsäure und Wasserdampfdestillation erhielten wir daraus reines Fenchon vom Sdp. 152–154°. Beim Hydratisieren nach Bertram-Wahlbaum wurde Isofenchylacetat, Sdp. 95–97° (10 mm) erhalten. — Das entstandene Fenchon war optisch inaktiv.

Das aktive Fenchylchlorid (100 g) lieferte weniger (ca. 40 g) von den neutralen Verbindungen. Das von diesen Produkten isolierte Fenchon war aktiv: $\alpha = +4^\circ 17'$ (das Rohr 50 mm, bei 20°).

Fenchylalkohol. Die Fraktion 65–130° (10 mm) der neutralen Produkte sowohl aus dem inaktiven als dem aktiven Chlorid wurde nochmals fraktioniert. Eine kleine Menge siedete bei wiederholtem Destillieren unter gewöhnlichem Druck bei 200–201°. Der unter dieser Temperatur siedende Teil war wahrscheinlich eine Mischung von Fenchylchlorid und Fenchylalkohol. Der bei 200–201° siedende Teil war jedoch so klein, daß es sich nicht lohnte, ihn weiter zu reinigen. Er erstarrte auch nicht.