

Schmp 245° auskristallisirt. Bei 234° sintert die Substanz; bei 240° tritt Schwarzfärbung ein.

(C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>)HCl. Ber. C 68.09, H 4.71.  
Gef. » 67.74, » 5.19.

Das Platindoppelsalz fällt sofort auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes als gelber Niederschlag aus. Schmp. 215°; bei 210° Dunkelfärbung.

(C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 20.82. Gef. Pt 20.66.

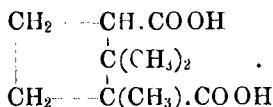
Breslau, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

## 729. Gust. Komppa: Die vollständige Synthese der Camphersäure und Dehydrocamphersäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 8. Decbr. 1903; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

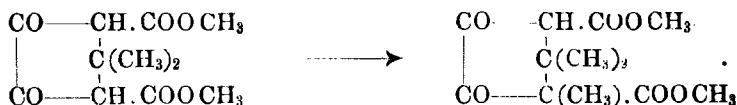
Ich will hier sogleich anführen, dass es mir jetzt gelungen ist, eine Säure synthetisch darzustellen, welche die von Bredt für Camphersäure angegebene Constitution besitzt:



Und diese synthetische Säure war wirklich identisch mit der schon bekannten racemischen Camphersäure. Hierdurch ist also die Bredt'sche Formel für Camphersäure resp. für Campher definitiv als richtig bewiesen. Auch ist hierdurch die vollständige Synthese des Camphers realisirt, da der Campher bekanntlich aus der Camphersäure darstellbar ist<sup>1)</sup>.

Der Weg, dessen ich mich hierbei bedient habe, ist der folgende:

Sobald mir die Synthese der Apocamphersäure<sup>2)</sup> gelungen war, versuchte ich den Diketoapocamphersäureester<sup>2)</sup> zu methylieren, um auf diese Weise Diketocamphersäureester zu bekommen:



<sup>1)</sup> Haller, Compt. rend. 122, 446 [1896]; Haller und Blanc, ibid. 130, 376 [1900]; Bredt und Rosenberg, Ann. d. Chem. 289, 1 [1896].

<sup>2)</sup> Gust. Komppa, diese Berichte 34, 2472 [1901].

Bei der Methylierung mit Natrium (1 Atom) und Jodmethyl (1 Mol.) in absolut alkoholischer Lösung entstand aber ein dickes Oel, aus welchem in krystallinischem Zustande nur etwas unverändertes Ausgangsmaterial auszuscheiden war. Es gelang mir jedoch, in diesem Oele durch Behandlung mit Sodalösung die sauer reagirenden (enolisirbaren) Ester der Diketocamphersäure und Diketoapocamphersäure von den neutralen, ätherartigen (nicht enolisirbaren) Methylierungsproducten (siehe weiter unten) zu trennen. Die beiden sodalöslichen Ester konnte ich schliesslich mittels der Kupfersalze voneinander scheiden; das Kupfersalz des erwarteten Diketocamphersäureesters war nämlich in Aether löslich, das andere Kupfersalz war dagegen darin unlöslich.

Das Kupfersalz des Diketocamphersäureesters krystallisirt aus kochendem Alkohol in blaugrünen, kleinen, kurzen, gruppirten Prismen. Es ist löslich in Aceton, Benzol, Alkohol und Aether (schwer löslich), unlöslich in Wasser und Ligroïn.

0.1656 g Sbst.: 0.3010 g CO<sub>2</sub>, 0.0782 g H<sub>2</sub>O, 0.0227 g CuO. — 0.0294 g Sbst.: 0.0180 g CuO.

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>12</sub>Cu. Ber. C 50.21, H 5.23, Cu 11.09.

Gef. » 41.57, » 5.25, » 10.93, 11.13.

Der aus dem Kupfersalz freigemachte Diketocamphersäureester bildet, aus Methylalkohol umkrystallisirt, sehr schöne, dicke, auscheinend monokline Tafeln vom Schmp. 85—88°. Aus Benzol-Ligroïn bekommt man wieder schuppenförmig gruppirte, federförmige Kryställchen. Die wässrig-alkoholische Lösung gab mit Ferrichlorid eine rothbraune Färbung.

0.1230 g Sbst.: 0.2530 g CO<sub>2</sub>, 0.0702 g H<sub>2</sub>O. — 0.1280 g Sbst.: 0.2644 g CO<sub>2</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 56.25, H 6.25.

Gef. » 56.23, 56.33, » 6.34.

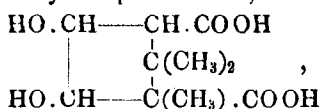
Später fand ich, dass, wenn man an Stelle von 1 Atom Natrium (entgegen der Theorie) beinahe 2 verwendet, man viel bessere Ausbeute an Ester bekommt; auch bleibt dann kein unveränderter Apoester zurück, sodass die Ueberführung in das Kupfersalz — insbesondere für synthetische Zwecke — ganz unnöthig wird. Dass auch so dargestellter Diketocamphersäureester analysenrein ist, zeigt die folgende Analyse:

0.1254 g Sbst.: 0.2510 g CO<sub>2</sub>, 0.0716 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 56.25, H 6.25.

Gef. » 56.11, » 6.34.

Diesen Diketocamphersäureester habe ich dann in Sodalösung und im Kohlendioxyd-Strome mit Natriumamalgam in guter Ausbeute zu der entsprechenden Dioxycamphersäure,

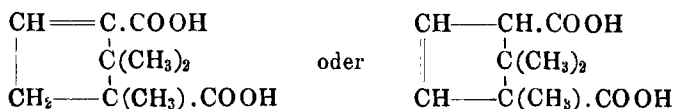


reduciren können. Diese Säure war syrupförmig. 0.1239 g derselben verbrauchten bei der Titrirung 9.01 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge, statt 8.86 ccm berechnete.

Das bei 145° getrocknete Baryumsalz enthielt 37.61 Ba; ber. 37.39.

Ein aus dem Letztgenannten dargestelltes Silbersalz enthielt 48.60 Ag; statt 48.43 berechnet.

Kocht man die Dioxysäure mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.7 und wenig amorphem Phosphor längere Zeit im offenen Gefäss, so erhält man eine zähe, nur theilweise krystallinische Masse. Wird aber das Reactionsproduct auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Natronlauge gekocht, so bekommt man aus dem Filtrat beim Zufügen von Salzsäure eine krystallinische Säure. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem, alkoholhaltigem Wasser bildet sie kurze, dicke, sternförmig gruppirte Prismen (unter dem Mikroskope), die bei 221–223° schmelzen. Sie reducirt Kaliumpermanganat in der Kälte und besteht aus einer racemischen Dehydrocamphersäure entweder von der Formel:



Die Constitution dieser Säure wird später näher bestimmt.

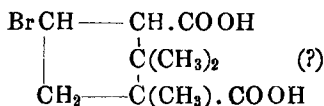
0.1160 g Sbst.: 0.2579 g CO<sub>2</sub>, 0.0745 g H<sub>2</sub>O. — 0.1208 g Sbst.: 0.2689 g CO<sub>2</sub>, 0.0790 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 60.61, H 7.07.

Gef. » 60.63, 60.71, » 7.14, 7.26.

Bei der Titrirung verbrauchten 0.1117 g Säure 11.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Ber. 11.28 ccm.

Durch längeres Erhitzen mit Bromwasserstoff Eisessig auf 120–125° gelang es mir, die Dehydrocamphersäure in eine gesättigte  $\beta$ -Bromcamphersäure überzuführen:



Diese Bromsäure wurde bis jetzt noch nicht genauer untersucht, sondern direct mit Zinkstaub und Eisessig reducirt. Das Reductionsproduct bildete nach der Reinigung mit Kaliumpermanganat — um ungesättigte Verunreinigungen zu zerstören — ein im Exsiccator leicht erstarrendes Oel (wie gewöhnlich die Mesocamphersäuren). Dasselbe wurde mit Acetylchlorid behandelt — zwecks Ueberführung von Camphersäure in ihr Anhydrid — das Product in Aether gelöst und aus der Lösung die nicht anhydrisirbare Säure mit Sodalösung extrahirt. Nach

dem Verdunsten des Aethers blieb eine weisse, krystallinische Masse zurück, die, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne Rhomboëder, die Hohlräume enthielten, bildete. Oft zeigen die Krystalle, wie es O. Aschan<sup>1)</sup> nennt, eine briefcouvertähnliche Anordnung. Sie schmolzen bei 217—219°. Das synthetische Anhydrid wurde auch direct mit dem aus Naturproducten dargestellten<sup>2)</sup> verglichen und zeigte sich damit vollkommen identisch. Z. B. wurde der Schmelzpunkt beider Präparate durch Mischung mit einander nicht verändert.

Die aus dem synthetischen Anhydrid regenerirte *r*-Camphersäure bildete, aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt, wie auch die schon bekannte, aus Naturproducten erhaltene Säure, platte, keilförmig zugespitzte Prismen. Der Schmelzpunkt lag bei 200—202°. Auch diese Säure zeigte sich nach dem directen Vergleich mit der zuerst von Chautard dargestellten *r*-Camphersäure<sup>2)</sup> vollkommen identisch.

0.1195 g Sbst.: 0.2623 g CO<sub>2</sub>, 0.0884 g H<sub>2</sub>O.

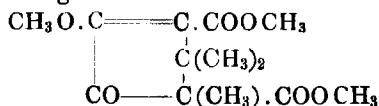
C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 60.00, H 8.00.

Gef. » 59.86, » 8.22.

Titrirung: 0.0620 g Säure erforderten 6.15 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Ber. 6.20 ccm.

Die in die Sodalösung übergegangene, nicht anhydrisirbare Säure (Isocamphersäure?) ist noch nicht näher untersucht worden.

Das bei der Methylierung des Diketoapocampfersäureesters entstandene ätherartige Product hat sich im Verlaufe der Untersuchung als folgende Verbindung erwiesen:



Dieser Ester bildet eine beinahe farblose Flüssigkeit, die unter 12 mm Druck bei 167—168° siedet. Bei der Reduction mit Natriumamalgam liefert sie dieselbe schon weiter oben beschriebene Dioxycampfersäure, welche aus Diketocampfersäureester entsteht. Auf Grund dessen kann man den Diketoapocampfersäureester quantitativ in Dioxycampfersäure überführen.

Die hier vorläufig mitgetheilten Versuche werden weiter geführt und später an anderer Stelle ausführlicher beschrieben.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Ingenieur-Chemiker Severi Alanne, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Helsingfors (Finland), im Nvembr., Laborat. des Polytechnicums.

<sup>1)</sup> Structur- und stereo-chemische Studien in der Camphergruppe. Acta Soc. Scient. Fennicae. T. XXI. No. 5.

<sup>2)</sup> Für diese Proben danke ich meinem Collegen Prof. Ossian Aschan.