

sprengbaren Kohlenstoff- und Schwefelatom in thioharnstoffähnlicher Bindung verknüpft sind.

Die Untersuchung über das Cheirolin und speziell über seine Spaltung durch Alkali wird fortgesetzt, und ich bitte die Fachgenossen, mir die Bearbeitung dieses Naturstoffes einige Zeit zu überlassen.

698. Gust. Komppa: Über die Totalsynthese des Camphers.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1908.)

Nach einer interessanten Mitteilung (Ann. d. Chem. **363**, 1) ist es Hrn. O. Wallach geglückt, aus β -Pinen resp. aus Nopinon gewöhnliches Pinenchlorhydrat und daraus auf dem alten Wege über Camphen und Isoborneol inaktiven Campher zu erhalten. Dies veranlaßt ihn, zu behaupten, daß hier »die erste Synthese von Campher aus einer an Kohlenstoff ärmeren Verbindung überhaupt« vorliege; dieser Satz nötigt mich zur folgenden kurzen Mitteilung.

Schon 1903 gelang es mir¹⁾, die racemische Camphersäure vollständig zu synthetisieren; damit war eigentlich auch die vollständige Synthese des Camphers möglich gemacht, da ja Camphersäure nach Haller²⁾, sowie Bredt und Rosenberg³⁾ in Campher überführbar ist. Da aber die Säure, welche die letztgenannten Forscher in den Campher zurückverwandeln, aktive *d*-Camphersäure war, und meine synthetische Säure wieder aus inaktiver *r*-Camphersäure bestand, so war ja die Kette der Synthese bis zum Campher noch nicht ganz lückenlos.

Ich nahm mir daher vor, die synthetisierte *r*-Camphersäure über *r*-Campholid und *r*-Homocamphersäure in *r*-Campher zu verwandeln, was mir natürlich auch gelang. Die Resultate dieser Totalsynthese des *r*-Camphers teilte ich schon am 13. Oktober 1905 in der Sitzung des »Finnländischen Chemiker-Vereins« mit; sie sind auch kurz in der Chem.-Ztg. **1905**, Nr. 92, S. 1202, erwähnt worden.

¹⁾ G. Komppa, diese Berichte **36**, 4332 [1903]; **34**, 2472 [1901]. Später ist es mir gelungen, aus dem Reduktionsprodukt der synthetischen β -Bromcamphersäure auch die *r*-Isocamphersäure in reinem Zustande zu gewinnen, so daß hierdurch auch die vollständige Synthese der letztgenannten Säure durchgeführt ist.

²⁾ Compt. rend. **122**, 446 [1896]; **130**, 376 [1900].

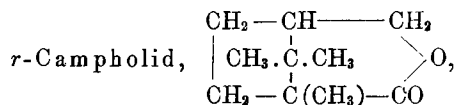
³⁾ Ann. d. Chem. **289**, 1 [1896].

Später habe ich mir noch, um auch die beiden aktiven Campher vollständig zu synthetisieren, vorgenommen, die synthetisch darstellbare *r*-Camphersäure mit Chinin in die aktiven Komponenten zu spalten¹⁾. Und es gelang mir auch, hierdurch die *l*-Camphersäure, aber bis jetzt noch nicht die *d*-Camphersäure, ganz rein zu erhalten. Ich habe daher jetzt Versuche im Gange, um den *r*-Campher selbst in *d*- und *l*-Campher über die entsprechenden Borneole zu spalten; ich behalte mir hierdurch diese Arbeit ausdrücklich vor.

Alle meine sehr ausgedehnten synthetischen Arbeiten in der Camphergruppe werden in Bälde an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht.

Experimenteller Teil.

Die racemische Camphersäure (Schmp. 202—203° und $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$) wurde auf gewöhnliche Weise in ihr Anhydrid (Schmp. 220—220.5°) übergeführt und dieses mit Natrium und absolutem Alkohol zum



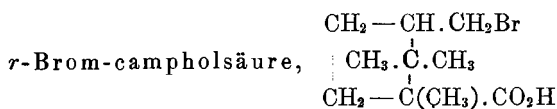
auf folgende Weise reduziert: 5 g Anhydrid wurden in 20 g absolutem Alkohol auf dem Wasserbade gelöst und zu der kochenden Lösung allmählich 10 g Natrium in kleinen Stückchen und Alkohol nach Bedarf zugefügt, doch so, daß ein kleiner Teil vom Metall hierbei noch unangegriffen zurückblieb. Dann wurde der Kolben in einem mit Chlorcalciumlösung gefüllten Wasserbade weiter erhitzt (bis auf ca. 112°), wobei der Rest vom Natrium noch reagierte und der überschüssige Alkohol möglichst genau wegdestilliert wurde. Nach dem Erkalten wurde zu der Masse Wasser zugefügt und die Lösung einige Minuten gekocht, dann mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wird mit Kochsalz gesättigt und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb das neue Campholid als ein im Exsiccator allmählich erstarrendes Öl zurück. Es wurde auf Tonplatten gestrichen und aus Petroläther umkrystallisiert.

¹⁾ In den Handbüchern von Beilstein (Suppl. I, 343) und Semmler (Bd. III, 422) ist es zwar, kurz und ohne Zitat, angegeben, daß man aus der *r*-Camphersäure mit Hilfe des Cinchoninsalzes *d*-Camphersäure gewinnen könne; ich habe aber die Originalarbeit, auf welche diese Angabe beruht, aus der mir zugänglichen Literatur nicht finden können. Ist die Angabe aber ganz zuverlässig, dann ist ja durch meine Totalsynthese der *r*-Camphersäure im Jahre 1903 auch die vollständige Synthese des *d*-Camphers schon erreicht.

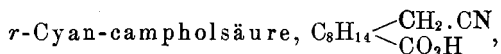
Dabei krystallisiert es erst in feinen, federförmigen Gebilden, die die ganze Lösung füllen, aber nach ein paar Stunden verwandeln sich die letztgenannten in konzentrische, dicke, kurze, auf dem Boden des Glases liegende Nadeln. Die beiden Arten der Krystalle schmelzen bei 211.5—212° (korr.). Das *r*-Campholid ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, leicht in Ligroin und unlöslich in kaltem Wasser. In 20-proz. Benzollösung war $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$.

Die besten Ausbeuten variierten zwischen 15—20 % der Theorie¹⁾.
0.1169 g Sbst.: 0.3061 g CO₂, 0.1032 g H₂O.

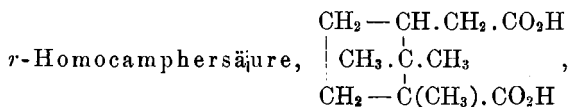
C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.43, H 9.54.
Gef. » 71.41, » 9.80.



Um das *r*-Campholid etwas näher zu charakterisieren, wurde daraus mit Bromwasserstoff-Eisessig das obengenannte Additionsprodukt dargestellt. Aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, bildet die Säure rhomboedrische Tafeln vom Schmp. 178—179°, die leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigäther, dagegen schwer in Ligroin und unlöslich in Wasser sind.



wurde durch Erhitzen von *r*-Campholid (2 g) mit feingepulvertem, reinem Cyankalium (0.8 g) in einem zugeschmolzenen Rohr auf 230—240° während 6 Stunden in Form des Kaliumsalzes dargestellt. Der Inhalt des Rohrs wird in Wasser gelöst, die Lösung durch Extraktion mit Äther vom unveränderten Campholid befreit, dann mit Schwefelsäure angesäuert und aufgeköcht, um die Blausäure zu beseitigen. Die zum größten Teil in fester Form abgeschiedene Cyan-campholsäure wird durch Extraktion mit Äther isoliert und ohne weitere Reinigung zur entsprechenden Homocamphersäure verseift. Ausbeute ca. 70 % der Theorie.



wurde durch zweitägiges Kochen der oben beschriebenen rohen Cyan-campholsäure mit 30-proz. Kalilauge und weitere Behandlung auf die

¹⁾ Später habe ich dieselbe Reduktion mit Nickel und Wasserstoff, nach Sabatier und Senderens, mit 60—70 % Ausbeute durchführen können.

gewöhnliche Weise erhalten. Aus heißem Wasser, in dem die harzigen Verunreinigungen nicht löslich sind, umkrystallisiert, bekommt man sie in paarweise zu einander vereinigten, federartigen Gebilden. Der Schmelzpunkt liegt bei 231—232° (korr.).

0.1082 g Sbst.: 0.2442 g CO₂, 0.0817 g H₂O.

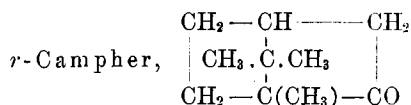
C₁₁H₁₈O₄. Ber. C 61.74, H 8.41.

Gef. » 61.51, » 8.39.

Bei der Titration verbrauchten 0.0522 g Sbst. 4.76 ccm ¹/₁₀-Kalilauge; berechnet 4.86 ccm.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin.

Das Calciumsalz, durch Neutralisieren der heißen Lösung der *r*-Homocamphersäure mit Calciumcarbonat, Konzentrieren der Lösung und Zufügen von etwas Alkohol als krystallinisches Pulver erhalten, hat die Zusammensetzung C₁₁H₁₆O₄Ca + 5H₂O.



3 g Homocamphersäure wurden mit dem Doppelten der berechneten Menge Calciumhydroxyd und etwas Wasser zusammengerieben und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde vorerst bei 140° getrocknet und dann in einer kleinen Retorte sehr vorsichtig trocken destilliert. Das gebildete, teilweise feste, teilweise ölige Reaktionsprodukt wurde in etwas Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Äthers einer Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Dabei ging der Campher als eine im Kühlrohr erstarrende Masse über, die durch Streichen auf Tonplatten von anhaftenden öligen Beimengungen befreit wurde. Zur weiteren Reinigung wurde er noch aus einem Reagensglas sublimiert. So erhält man eine blendend weiße, krystallinische Masse, die den Geruch und die übrigen Eigenschaften des Camphers besaß und bei 178—178.5° (korr.) schmolz.

Der durch Mischung von reinem *d*- und *l*-Campher dargestellte *r*-Campher besaß bei Anwendung desselben Thermometers und Schmelzpunktsbestimmungsapparats ebenfalls den Schmp. 178—178.5° und rief, mit dem synthetischen Campher gemischt, keine Schmelzpunktsdepression hervor.

Zur weiteren Charakterisierung des synthetischen *r*-Camphers wurde daraus das Oxim nach dem Auwersschen Verfahren dargestellt und mit einem solchen des natürlichen *r*-Camphers verglichen. Beide hatten denselben

Schmelzpunkt, 118° (korr.), und dieselben übrigen Eigenschaften. Nach der Mischung keine Schmelzpunktsdepression.

0.1040 g Sbst.: 0.2746 g CO₂, 0.0973 g H₂O.

C₁₀H₁₇NO. Ber. C 71.85, H 10.18.

Gef. » 72.01, » 10.39.

Helsingfors (Finnland), im Novbr., Laborat. d. Techn.Hochschule.

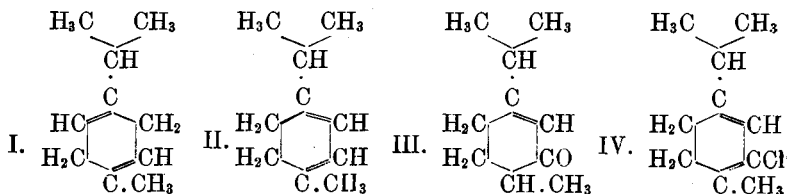
699. F. W. Semmler:

Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Über Carvenen, C₁₀H₁₆, und über »reines« Terpinen).

[Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 14. Dezember 1908; vorgetrag. in der Sitzung vom Verfasser.)

In einer Reihe von Abhandlungen¹⁾ habe ich mich mit der Konstitution des Terpinens beschäftigt; in meiner letzten Abhandlung kam ich zu dem Schluß, daß dem Terpinen ev. die Formel I des $\Delta^{1,4}$ -Dihydrocymols zukomme. Wallach²⁾ und Harries³⁾ sind dagegen der Ansicht, daß das Terpinen $\Delta^{1,3}$ -Dihydrocymol (II) sei.



Auch Brühl⁴⁾ schließt sich der Ansicht von Wallach und Harries an, daß also im Terpinen ein Dihydrocymol der Formel II zu erblicken sei. Entspräche nun aber Terpinen der Formel II, so müßte es identisch ein mit dem Carvenen, einem Kohlenwasserstoff, der dem Carvenon (III) zugrunde liegt; in diesem Falle stehen wir aber vor einer großen Reihe von Widersprüchen, die unter allen Umständen zuerst entfernt werden müssen, bevor Klarheit in der Konstitution des Terpinens herrscht. Schon aus rein wissenschaftlichem Interesse muß man die ganze Frage weiterhin durcharbeiten, um zu vermeiden, daß sich Irrtümer in der Auffassung der Eigenschaften des Terpinens in die Li-

¹⁾ vergl. Liter., diese Berichte **40**, 2959 [1907].

²⁾ vergl. Liter., Ann. d. Chem. **362**, 293 [1908].

³⁾ vergl. Liter., Harries und Majima, diese Berichte **41**, 2516 [1908].

⁴⁾ Diese Berichte **41**, 3715 [1908].