

0.1505 g Sbst.: 0.4507 g CO₂, 0.0867 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₂. Ber. C 82.01, H 6.47.

Gef. » 81.65, » 6.40.

Das Natriumsalz ist wasserhaltig; bei 130° getrocknet gab es:

0.1358 g Sbst.: 0.0304 g Na₂SO₄. — 0.1597 g Sbst.: 0.0368 g Na₂SO₄.

C₁₉H₁₇O₂Na. Ber. Na 7.66. Gef. Na 7.26, 7.47.

Xanthen-dicarbonssäure, C₁₃H₈O(CO₂H)₂. Die Ausbeute betrug nur etwa 30—40% vom verwendeten Xanthen. Man reinigt aber das Natriumsalz. Die Säure ist trocken sehr schwer löslich in Alkohol und in Toluol. Man krystallisiert am besten aus Eisessig. Sie schmilzt noch nicht bei 265°.

0.1537 g Sbst.: 0.3747 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.1425 g Sbst.: 0.3482 g CO₂, 0.0492 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₅. Ber. C 66.67, H 3.73.

Gef. » 66.49, 66.64, » 3.80, 3.86.

Das Silbersalz, C₁₅H₈O₅Ag₂, ergab:

0.1899 g Sbst.: 0.0855 g Ag.

C₁₅H₈O₅Ag₂. Ber. Ag 44.63. Gef. Ag 45.02.

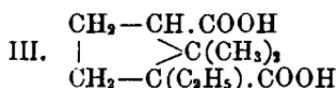
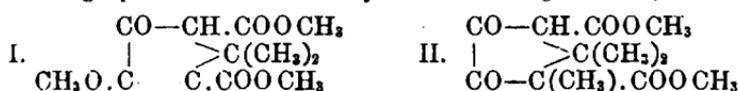
Hier entsteht also ausnahmsweise eine Dicarbonssäure.

114. G. Komppa und O. Routala: Über die Totalsynthese einer Äthyl-apocampfersäure.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Techn. Hochschule in Finnland.]

(Eingegangen am 24. März 1911.)

Wenn die Behauptung von G. Blanc und J. F. Thorpe¹⁾ richtig wäre, daß dem Methylierungsprodukt des [Diketo-apocampfersäureesters die Formel I. eines *O*-Methylesters und nicht die Formel II. eines *C*-Methylesters zukäme, so wäre es für die Reduktion desselben zur gesättigten Säure nach Komppa²⁾ ganz gleichgültig, welches Alkyl am O haftet, denn beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure würde es doch abgespalten. Ist das Alkyl aber an C gebunden, so müßte

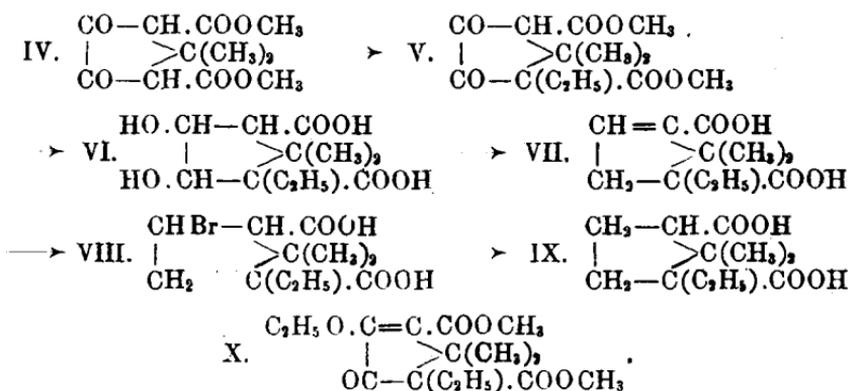


man bei Äthylierung des Diketo-apocampfersäureesters und nachheriger Reduktion das Homologe der Campfersäure, 2,2-Dimethyl-

¹⁾ Bl. (IV) 7, 740 [1910]; Soc. 97, 836 [1910]. ²⁾ A. 370, 209 [1909].

äthylcyclopentan-1.3-dicarbonssäure (III) erhalten, ganz ebenso wie der eine von uns bei der Methylierung und Reduktion die Camphersäure erhalten hat.

Wie aus dem experimentellen Teil hervorgeht, erhält man nun wirklich bei der Äthylierung des Diketo-apocamphersäureesters und darnach folgender Reduktion zuerst mit Natriumamalgam in Soda-lösung und im Kohlendioxyd-Strom und dann mit Jodwasserstoffsäure die 2.2-Dimethyl-3-äthyl-5-cyclopenten-1.3-dicarbonssäure (VII) und aus dieser durch Addition von Bromwasserstoff und nachherige Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig die erwartete homologe Camphersäure oder α -Äthyl-apocamphersäure, wie man sie wohl am einfachsten nennen könnte:



Also wird auch hierdurch¹⁾ die Unhaltbarkeit der Behauptungen von Blanc und Thorpe bewiesen und die Richtigkeit der Komppaschen Camphersynthese weiter erhärtet.

Es verdient noch erwähnt zu werden, daß diese hier kurz angegebenen Reaktionen noch schwieriger zu realisieren waren, als die entsprechenden Reaktionen in der Methyl- resp. Campherreihe.

Experimenteller Teil.

Diketo-äthyl-apocamphersäure-dimethylester (Formel V).

7.5 g umkrystallisierter Diketo-apocamphersäure-methylester, dargestellt nach Komppa (Ausbeute dabei 64—68.5%), wurden mit 37.5 g absolutem Methylalkohol versetzt und zu diesem Gemisch eine kalte Natriummethylatlösung von 1.35 g Natrium und 15 g absolutem Methylalkohol gefügt. Die entstandene Lösung wurde mit 9.9 g Äthyljodid versetzt und in einem mit Rückflußkühler versehenen Rund-

¹⁾ G. Komppa, Bl. [4] 9, 49 [1911]; Soc. 99, 29 [1911].

kolben ca. 20 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Ist die Lösung neutral geworden, so destilliert man den Methylalkohol ab, fügt etwas Wasser und verdünnte Schwefelsäure hinzu und extrahiert mit Äther. Die ätherische Lösung wird dann mehreremal mit Sodalösung geschüttelt, wobei der neutrale Ester (Formel X) in der Ätherlösung zurückbleibt. Die Sodalösung dagegen wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert. Es bleibt ein braunes Öl zurück, welches im Vakuumexsiccator nach längerem Stehen zum größten Teil krystallinisch erstarrt. Das Produkt wurde durch Streichen auf Tonplatten vom anhaftenden Öl befreit und wog in diesem Zustande ca. 3.0 g.

Um den so erhaltenen rohen Diketo-äthyl-apocampfersäureester vom anhaftenden, unveränderten Diketo-apocampfersäureester zu befreien, haben wir ihn in Äther gelöst und die Lösung mit Kupferacetatlösung geschüttelt. Dabei fällt das in Äther unlösliche Kupfersalz des Diketo-apocampfersäureesters¹⁾ aus, wogegen das Kupfersalz des Diketo-äthyl-apocampfersäureesters in der Lösung bleibt. Nach dem Filtrieren wird die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und aus der farblos gewordenen Lösung der Äther abdestilliert. Nach Stehen im Vakuumexsiccator wog der krystallinisch erstarrte Diketo-äthyl-apocampfersäureester 1.7 g. Aus dem in Äther unlöslichen Kupfersalz wurde durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure ca. 1.2 g unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Aus Benzol-Ligroin krystallisiert der Diketo-äthyl-apocampfersäureester in großen, wasserklaren Rhomboedern, die bei 69–70.5° schmelzen. Er ist leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser.

Die wäßrig-alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid eine rotbraune Färbung.

0.1086 g Sbst.: 0.2287 g CO₂, 0.0628 g H₂O.

C₁₃H₁₈O₆. Ber. C 57.77, H 6.67.

Gef. » 57.43, » 6.42.

Dioxy-äthyl-apocampfersäure (Formel VI).

3.5 g Diketo-äthyl-apocampfersäureester wurden in Natriumbicarbonatlösung unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat gelöst und die Lösung auf 130 ccm verdünnt. Zu dieser Lösung wurden, unter Einleiten von Kohlendioxyd, etwa 163 g 2.5-proz. Natriumamalgam allmählich, insbesondere anfangs in sehr kleinen Portionen, gefügt. Nach etwa 24 Stunden, wenn die Lösung, auf deren Oberfläche jetzt eine

¹⁾ G. Komppa, A. 370, 211 [1909].

Ölschicht zu bemerken ist, farblos geworden ist, wird sie vom Quecksilber abgegossen, mit Natronlauge versetzt und zuerst auf dem Wasserbade erwärmt und dann über freier Flamme gekocht, bis das Öl (Dioxy-äthyl-apocampfersäureester) in Lösung gegangen ist. Die abgekühlte Lösung wird dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ein paarmal mit Äther extrahiert. Dann erst wird die wäßrige Lösung auf dem Wasserbad bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne verdampft, der Rückstand pulverisiert und mit Äther extrahiert. Aus den vereinigten ätherischen Lösungen wird das Lösungsmittel abdestilliert, wobei ein hellgelbes, dickes Öl zurückbleibt, welches im Exsiccator zu einer amorphen, glasigen Masse erstarrt. Ausbeute 3.3 g.

Sie wurde nicht weiter untersucht, sondern durch Reduktion in die folgende Säure verwandelt.

Dehydro-äthyl-apocampfersäure (Formel VII).

3.0 g Dioxysäure wurden mit 10.0 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) und etwas rotem Phosphor etwa 30 Stunden gekocht und das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbade eingedampft, wenig Alkohol hinzugefügt und wieder eingedampft, bis das Jod entfernt war. Dann wurde der Rest mit Natronlauge gekocht, die erkaltete Lösung filtriert und mit Natriumamalgam¹⁾ eine längere Zeit stehen gelassen. Die alkalische Lösung wurde darnach mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand in kochendem Wasser gelöst, filtriert und zur KrySTALLISATION gestellt. Ausbeute ca. 1.0 g.

So erhält man kleine, undeutliche Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei 190—191° schmelzen. In Soda gelöst, entfärbt die Säure sofort eine Kaliumpermanganatlösung.

Bei der Titrierung verbrauchten 0.0992 g Substanz 9.50 ccm $\frac{n}{10}$ -Kalilauge und 0.0538 g Substanz 5.15 ccm; statt 9.36 und 5.08 ccm berechnet für eine zweibasische Säure $C_{11}H_{16}O_4$.

α -Äthyl-apocampfersäure (Formel III).

2.0 g Dehydro-äthyl-apocampfersäure wurden mit 10 g Bromwasserstoff-Eisessig im Einschmelzrohr ca. 12 Stunden auf 125° erhitzt und aus dem Bombenrohrinhalt der größte Teil des Bromwasserstoffs im Vacuum-Kalkexsiccator entfernt. Der Rückstand wurde dann mit Eisessig verdünnt, mit Zinkstaub reduziert und weiter behandelt, wie der eine von uns bei der Synthese der Meso-campfersäure angegeben hat²⁾. Um das erhaltene ölige Gemisch der beiden stereoisomeren

¹⁾ Vergl. G. Komppa, Dehydrocampfersäure, A. 370, 224 [1909].

²⁾ G. Komppa, A. 370, 226 [1909].

Formen der Äthyl-apocamphersäure in ihre Komponenten zu spalten, haben wir es zuerst mit Acetylchlorid behandelt und dann das teilweise krystallinische Reaktionsprodukt in ätherischer Lösung mit Sodalösung extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das erhaltene krystallinische Anhydrid der *cis*-Äthyl-apocamphersäure in sehr wenig Benzol gelöst und die Lösung bis zur Trübung mit Petroleumäther versetzt. So wurden konzentrisch zusammengewachsene, lange, flache Prismen erhalten, die den Schmp. 91° besitzen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Ligroin blieb der Schmelzpunkt bei 93° (korr.) konstant.

Um die freie *cis*-Äthyl-apocamphersäure zu erhalten, haben wir das obige Anhydrid mit verdünnter Natronlauge gekocht, die kalte Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt und mit Äther extrahiert. Nach dem Abtreiben des Äthers wurde der Rückstand aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisiert.

So erhält man kleine Prismen, die bei $183.5\text{--}184^{\circ}$ schmelzen. Eine 1-prozentige Kaliumpermanganatlösung wird durch die Säure nicht entfärbt.

Bei der Titrierung verbrauchten 0.051 g Säure 4.70 ccm n_{10} -Kalilauge. Berechnet für eine zweibasische Säure $C_{11}H_{18}O_4$: 4.76 ccm.

0.1081 g Sbst.: 0.2442 g CO_2 , 0.0833 g H_2O .

$C_{11}H_{18}O_4$. Ber. C 61.68, H 8.41.

Gef. \gg 61.61, \gg 8.56.

Die nach der Behandlung mit Acetylchlorid in die Sodalösung übergegangene *trans*-Äthyl-apocamphersäure wurde nur in öligem Zustande erhalten und konnte wegen der kleinen Menge nicht genauer untersucht werden.

Äthoxy-(5)-keto-(4)-dehydro-äthyl-(3)-apocamphersäuremethylester (Formel X).

Das beim Äthylieren des Diketo-apocamphersäure-methylesters entstandene, in Sodalösung unlösliche, bräunliche Öl wurde im Vakuum bei schwachem Durchleiten von Kohlendioxyd¹⁾ fraktioniert. Nach dreimaliger Destillation ging der allergrößte Teil bei $166\text{--}167^{\circ}$ unter einem Druck von 9 mm über. Dieser Ester ist, wie auch das entsprechende Methylderivat (*loc. cit.*), ein gelbliches Öl, welches mit Ferrichlorid keine Enolreaktion gibt. Das spez. Gew. $D_{17.5}^{17.5}$ ist = 1.1270 und $n_D^{17.5}$ = 1.48990; die Molekularrefraktion ist also 76.43, berechnet für obige Formel nur 74.257. Auch hier entstanden dieselben Schwie-

¹⁾ Vergl. G. Komppa, über das entsprechende Methylderivat, A. 370, 230 [1909].

rigkeiten, bei der Analyse richtige Resultate zu erhalten, wie bei der entsprechenden Methylenverbindung (l. c.), und die genauere Untersuchung zeigte jetzt, daß dieser Umstand nur auf der Schwerverbrennlichkeit des Körpers beruht; denn die Verbrennung in einem Bleichromat-Asbest-Rohr¹⁾ und im Sauerstoffstrom gab befriedigende Werte auch für den Kohlenstoffgehalt:

0.1129 g Sbst.: 0.2485 g CO₂, 0.0664 g H₂O. — 0.0961 g Sbst.: 0.2123 g CO₂, 0.0664 g H₂O.

C₁₃H₂₂O₆. Ber. C 60.40, H 7.38.
Gef. » 60.03, 60.25, » 7.51, 7.67.

Die interessanten Resultate, welche bei der genaueren Untersuchung dieser und anderer analoger Verbindungen erhalten worden sind, werden später mitgeteilt.

115. Gust. Komppa: Beitrag zur Kenntnis der Oxydation des Camphens.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule in Finnland.]
(Eingegangen am 27. März 1911)

Bei der Darstellung von Apocamphersäure in größeren Mengen durch Oxydation des Camphens mit Salpetersäure²⁾ erhielt ich schon vor mehreren Jahren aus den Mutterlaugen eine in Wasser leichter lösliche, mit Acetylchlorid nicht anhydrierbare Säure, die ich für *trans*-Apocamphersäure hielt und bei Seite stellte. Als ich dann zufällig die letztgenannte Säure für meine Untersuchungen brauchte, nahm ich mir vor, dieselbe weiter zu reinigen. Es zeigte sich nun, daß sie gar keine Apocamphersäure war, sondern eine Säure, die den Schmelzpunkt von 233.5—234.5° besaß und auch in Petroleumäther löslich war. Die Analysen gaben zuerst keine brauchbaren Werte; erst als ich die Verbrennung in einem Bleichromat-Asbest-Rohr und im Sauerstoffstrom vornahm, erhielt ich Resultate, die mit der Formel C₁₀H₁₄O₃ übereinstimmten:

0.0922 g Sbst.: 0.2201 g CO₂, 0.0631 g H₂O. — 0.0965 g Sbst.: 0.2319 g CO₂, 0.0670 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₃. Ber. C 65.93, H 7.39.
Gef. » 65.11, 65.54, » 7.64, 7.79.

¹⁾ Warren, Chem. N. 71, 143.

²⁾ G. Komppa u. S. V. Hintikka, B. 41, 2747 [1908] und G. Komppa, A. 366, 71 [1909]. Ich werde über die von mir angewandten Oxydationsbedingungen eingehend an anderer Stelle berichten.