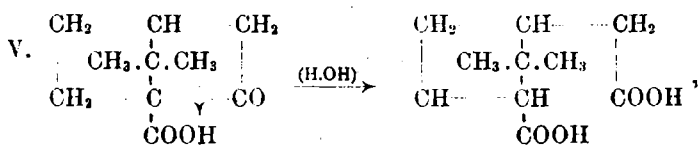
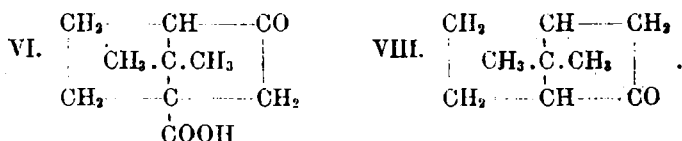


Wie aus den Eigenschaften dieser letztgenannten synthetischen Säure hervorgeht, ist sie nicht identisch mit der Camphencamphersäure, wie sie es sein müßte, falls die Wagnersche Formel, welche in den Werken von Semmler und Bartelt für diese Säure gebraucht wird, richtig wäre. Sie ist aber, wie die genaue Untersuchung jetzt gezeigt hat, identisch mit der Pinophansäure von Gilles und Rennwick¹⁾.

Hierdurch wird also die Unrichtigkeit der Wagnerschen Formel für die Camphencamphersäure definitiv bewiesen und die Konstitution der Pinophansäure, von welcher man bis jetzt keine Vorstellung gehabt hat, mit Sicherheit klar gemacht und ihre Totalsynthese bewerkstelligt. Aus der festgelegten Formel der Pinophansäure folgt nun aber, was mir besonders wichtig erscheint, die Richtigkeit der von mir²⁾ benutzten und von Bredt und May³⁾ diskutierten, aber verworfenen Formel (V) der Ketopinsäure. Wie bekannt, entsteht die Pinophansäure aus der Ketopinsäure durch Erhitzen mit Alkali oder Natriumalkoholat. Dieser Übergang läßt sich nun ganz einfach durch »Säurespaltung« auf folgende Weise erklären:



wegen diese Bildung von Homo-apocamphersäure (Pinophansäure) aus der von Bredt und May bevorzugten Formel VI der Ketopinsäure nach meiner Ansicht kaum erklärbar ist.



Was dagegen die Beständigkeit der Ketopinsäure (obgleich eine β -Ketonsäure) betrifft, so muß man sie wohl auf sterische Ursachen zurückführen.

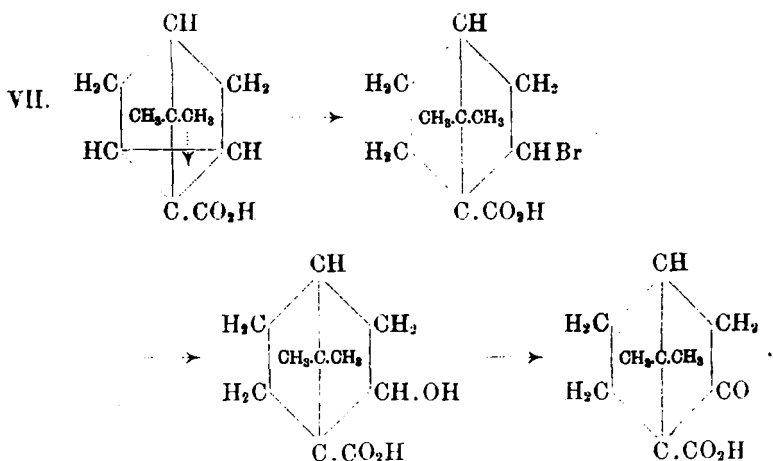
Ist die Konstitution der Ketopinsäure einmal festgelegt, so folgt daraus nach meiner Ansicht, daß die Strukturformel der Tricyclen-

¹⁾ C. 1897, I, 816 und May, Dissertation: Beziehungen des Camphens zur Apocamphersäure, S. 48 [1910].

²⁾ B. 44, 864 [1911].

³⁾ Ch. Z. 1910, 65 und May, Dissertation, vgl. oben.

säure (Dehydro-camphenylsäure) nur die von Semmler¹⁾ zuerst vorgeschlagene und von mir und Hintikka²⁾ durch refraktometrische Bestimmung unterstützte Formel VII sein kann. Der Übergang der Tricyclensäure in die Ketopinsäure kann dann auf folgende Weise leicht erklärt werden:



Die von Bredt und May mit Vorbehalt in Betracht gezogene tetracyclische Formel der Dehydro-camphenylsäure (Tricyclensäure) würde am natürlichsten, wie auch May ausführlich in seiner ausgezeichneten Dissertation hervorhebt, eine Ketopinsäure von der Formel VI fordern.

Aus der Homo-apocamphersäure habe ich, obgleich erst nach Überwindung großer Schwierigkeiten, das entsprechende cyclische Keton (Formel VIII) in kleinen Mengen gewonnen. Der höchste Schmelzpunkt des Semicarbazons dieses Ketons, den ich bis jetzt erhalten habe, liegt bei 209—211°.

Ob dieses Keton nun mit dem Fenchocamphoron wirklich identisch ist, kann ich nicht mit Sicherheit entscheiden, ehe ich über eine Probe vom Semicarbazon des *rac.* Fenchocamphorons aus Naturprodukten zum direkten Vergleich verfüge. Wallach giebt für das Semicarbazon des *D-d*-Fenchocamphorons den Schmp. 210—212° an. Ich werde über die Synthese dieses wichtigen Ketons später näher berichten und behalte mir dies hiermit ausdrücklich vor.

¹⁾ Die ätherischen Öle, II, 90.

²⁾ B. 41, 2748 [1908].

Experimenteller Teil.

r-Apocampholid (Formel II).

5 g ganz reines Apocamphersäure-anhydrid wurden auf dem Wasserbade in 30 g absolutem Alkohol gelöst und zu der kochenden Lösung unter fleißigem Umschütteln 7.5 g Natrium in kleinen Stückchen ziemlich rasch hinzugefügt. Am Ende der Reaktion wurde in einem Salzbad erhitzt, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Alkohol, bis das Metall gelöst war. Dann wurde Wasser zugefügt und der Alkohol aus dem Salzbad möglichst genau wegdestilliert. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert und einer Wasserdampf-Destillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb das Apocampholid als krystallinische Masse in einer Ausbeute von ungefähr 30 % zurück.

Aus Petroleumäther krystallisiert es in langen, undeutlichen, federförmigen Gebilden, aus Äther dagegen in kurzen, dicken, anscheinend triklinen Prismen vom Schmp. 164°.

0.1161 g Sbst.: 0.2984 g CO₂, 0.0970 g H₂O.

C₉H₁₄O₂. Ber. C 70.13, H 9.09.

Gef. » 70.09, » 9.28.

Mit etwas besserer Ausbeute läßt sich Apocampholid durch Reduktion mit Nickel und Wasserstoff, nach Sabatier und Senderens darstellen. Die besten Bedingungen waren dabei nach meinen Erfahrungen die folgenden: Das reine Nickeloxyd wurde bei 240° mit Wasserstoff reduziert und die Dämpfe des Apocamphersäure-anhydrids mit Wasserstoff über bis auf 220—230° erhitztes Nickel geleitet. Das überdestillierte Reaktionsprodukt wurde in kochender Natronlauge gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und kürzere Zeit gekocht. Aus der erkalteten Lösung wurde dann alles mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit Sodalösung ausgeschüttelt. Dabei ging die unveränderte Apocamphersäure in die Sodalösung über, wogegen das neue Campholid nach dem Abdestillieren des Äthers als eine weiße, krystallinische Masse zurückblieb; Ausbeute im Mittel etwa 35 % vom angewandten Apocamphersäureanhydrid. Nur etwa 40 % des angewandten Anhydrids konnten zurückgewonnen werden, so daß etwa 25 % bei der Reduktion verloren gingen.

Im allgemeinen kann man sagen, daß sich das Apocampholid nach dieser katalytischen Methode viel schwieriger darstellen läßt, als das entsprechende gewöhnliche Campholid¹⁾.

¹⁾ G. Komppa, B. 41, 4472 Note [1908].

Brom-apocampholsäure, $C_7H_{12} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$.

Um das Apocampholid näher zu charakterisieren, habe ich daraus, durch Stehenlassen mit überschüssigem Bromwasserstoff-Eisessig und Fällern mit Wasser, das obengenannte Additionsprodukt dargestellt. Aus einer Mischung von Benzol und Petroleumäther krystallisiert die Säure in undeutlich ausgebildeten, in Gruppen vereinigten Kryställchen; sie besitzt den Schmp. 139°.

0.0786 g Sbst.: 0.0620 g AgBr.

$C_9H_{15}O_2Br$. Ber. Br 34.0. Gef. Br 33.7.

Cyan-apocampholsäure (Formel III).

5 g Apocampholid wurden mit 2.3 g gepulvertem, reinem Cyankalium in einem zugeschmolzenen Rohr auf 210—215° während 8 Stunden erhitzt. Wurde der Inhalt des Bombenrohrs, wie bei der Darstellung der homologen Cyan-campholsäure¹⁾, in Wasser gelöst und mit Äther extrahiert, so bildete sich hier eine so starke Emulsion, daß dadurch die Extraktion beinahe unmöglich gemacht wurde, weshalb die wäßrige Lösung des Rohrinhalts in diesem Falle zuerst angesäuert und dann mit Äther ausgeschüttelt wurde. Aus der ätherischen Lösung wurde dann die Cyan-apocampholsäure mit Sodalösung ausgezogen, wobei natürlich das unveränderte Apocampholid im Äther zurückblieb. Nach dem Ansäuern und der Extraktion mit Äther wurde aus der Lösung die erwartete Cyan-apocampholsäure als eine krystallinische Masse in einer Ausbeute von ca. 70% erhalten.

Für die Analyse wurde sie auf Tonplatten gestrichen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. So erhält man kurze, flächenreiche, aber undeutliche Krystalle, die bei 141.5—142° (korr.) schmelzen. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser und Petroleumäther.

0.1422 g Sbst.: 9.95 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{10}H_{15}NO_2$. Ber. N 7.74. Gef. N 7.92.

Homo-apocamphersäure (Formel IV).

Die rohe Cyan-apocampholsäure wurde durch etwa 20-stündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure verseift. Das Verseifungsprodukt wurde dann mit Äther extrahiert und aus heißem Wasser, worin die harzigen Verunreinigungen unlöslich sind, umkrystallisiert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhält man schließlich rhombische Täfelchen oder federförmige Gebilde, die bei 203—204° schmelzen.

¹⁾ G. Komppa, loc. cit.

Die so erhaltene Homo-apocampfersäure ist in Alkohol und Äther leicht löslich, etwas schwieriger in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Essigäther und beinahe unlöslich in Ligroin.

0.1172 g Sbst.: 0.2578 g CO₂, 0.0807 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₄. Ber. C 60.00, H 8.00.

Gef. » 59.98, » 7.71.

Bei der Titration verbrauchten 0.0497 g Sbst. 4.89 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge; berechnet für eine zweibasische Säure C₁₀H₁₆O₄: 4.97 ccm.

Genau dieselbe Krystallform, dieselben Löslichkeitsverhältnisse und denselben Schmelzpunkt zeigte die von mir aus Ketopinsäure dargestellte Pinophansäure und rief, mit der obigen synthetischen Säure gemischt, keine Schmelzpunktsdepression hervor, so daß die Säuren sicher mit einander identisch sind. Infolgedessen konnte der wenig sagende Name Pinophansäure jetzt gegen die rationelle Bezeichnung Homo-apocampfersäure ausgetauscht werden.

Das Calciumsalz der synthetischen Homo-apocampfersäure wurde durch Neutralisieren der heißen wäßrigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat und Verdunsten der Lösung zur Krystallisation erhalten. Es entspricht der Formel C₁₀H₁₄O₄Ca + 5 H₂O.

0.0737 g Sbst. (bei 160° getrocknet): 0.0399 g CaSO₄. — 0.0616 g Sbst. verloren bei 160° 0.0170 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₄Ca + 5 H₂O. Ber. Ca 16.79, H₂O 27.44.

Gef. » 16.59, » 27.59.

Homo-apocampfersäure-dianilid, C₂₂H₁₉ $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$,

wurde aus der synthetisierten Säure auf gewöhnliche Weise durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Anilin dargestellt.

Es krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 194—195° schmelzen und ist schwer löslich in Wasser, Benzol und Ligroin, leicht löslich in Aceton.

0.1260 g Sbst.: 0.0096 g N.

C₂₂H₁₉O₂N₂. Ber. N 7.99. Gef. N 7.63.

Meinem ehemaligen Privatassistenten Dr.-Ing. S. V. Hintikka sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank für die geleistete eifrige Hilfe.