

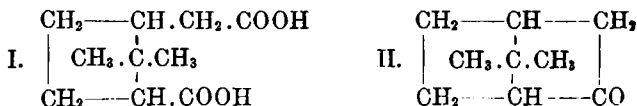
Lösung durch Einleiten von Salzsäure dar. Es scheidet sich in prächtig roten, bronzeglänzenden Blättchen ab. Auch durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure zu der methylalkoholischen Lösung läßt sich das Chlorid erhalten. Beim Trocknen im luftverdünnten Raume zerfallen die roten Blättchen unter Abgabe von Salzsäure¹⁾.

186. Gust. Komppa: Über die Totalsynthese des Fenchocamphorons und seine Oxydation mit Caroscher Säure.

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

(Eingegangen am 3. März 1914.)

Ich habe vor ungefähr 3 Jahren in diesen Berichten²⁾ von einer Untersuchung Mitteilung gemacht, in welcher mir die Totalsynthese der Homo-apocamphersäure (= Pinophansäure), Formel I, gelungen war. In jener Abhandlung wurde auch kurz angegeben, daß ich aus dieser synthetischen Säure nach Überwindung großer Schwierigkeiten das entsprechende cyclische Keton, Formel II, erhalten hatte, obwohl ich damals noch nicht sagen konnte, ob es mit dem erwarteten *rac.*



Fenchocamphoron (= Apo-campher), welches dem aktiven *D-d*-Fenchocamphoron von Wallach entspricht, identisch war oder nicht. Seitdem habe ich die Untersuchung weitergeführt und will nun hier die Resultate kurz mitteilen³⁾.

Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes der Homo-apocamphersäure erhält man höchstens Spuren eines Ketons, wie es die Semicarbazon-Bildung darlegt. Auch die Behandlung der Säure mit Essigsäure-anhydrid und Destillation des Verdunstungsrückstandes nach G. Blanc⁴⁾ gab in diesem Falle kein Keton, obgleich die ganz

¹⁾ In Bezug auf die Analysen vergl. die Dissertation, Marburg 1913, S. 107—111.

²⁾ B. 44, 1536 [1911].

³⁾ Eine sehr kurze Notiz hierüber findet sich schon in den »Original Communications, eighth Congress of applied Chemistry«. Vol. XXV. Page 395 [1912].

⁴⁾ C. r. 144, 1356 [1907].

ähnliche Behandlung der Homo-camphersäure eine gute Ausbeute an Campher lieferte, wie auch ich konstatiert habe.

Dagegen gab das durch Ausfällen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Bleiacetat dargestellte Bleisalz bei der trocknen Destillation eine ziemlich gute Ausbeute an dem erwarteten Keton¹⁾. Die Destillation des gut getrockneten Salzes wurde in Portionen von 5 g aus einem Fraktionier-Kölbchen unter Durchleiten von Kohlendioxyd sehr vorsichtig ausgeführt. Als Destillationsprodukt erhielt man 1.2 g gelbes, stark riechendes Öl und etwas Wasser. Dazu wurde zuerst soviel Alkohol hinzugefügt, daß eine homogene Lösung entstand, worauf die Lösung mit einer ebenfalls alkoholischen Lösung von freiem Semicarbazid versetzt wurde. Nach zweitägigem Stehen hatte sich etwa 0.5 g krystallinisches Semicarbazon abgeschieden, das in rohem Zustande den Schmp. 198—202° besaß. Zweimal aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, hatte es den konstanten Schmp. 220°.

0.0946 g Sbst.: 18.0 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{10}H_{17}N_3O$. Ber. N 21.53. Gef. N 21.78.

Das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton besaß den Schmp. 110°.

Ganz denselben Schmp. 220° und dasselbe Aussehen — rosettenförmig gruppierte Nadeln — hatte auch das von mir aus *rac.* Fenchocamphoron (Schmp. 110°, Sdp.₇₆₉ 197—197.5°, erhalten aus *rac.* Fenchylalkohol) dargestellte Semicarbazon.

Auch die Mischung des synthetischen und des aus Naturprodukten dargestellten Semicarbazons zeigte den Schmp. 220°.

Aus allem diesen geht hervor, daß das aus der Homo-apo-camphersäure synthetisierte Keton (= Apo-campher) mit dem *rac.* Fenchocamphoron, welches dem *D-d*-Fenchocamphoron entspricht, identisch ist. Hierdurch wird auch die von Wallach für das Letztgenannte erteilte Formel II kräftig unterstützt. Vergleiche hierzu noch die folgende Abhandlung von S. V. Hintikka und mir.

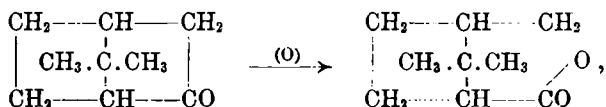
Oxydation des Fenchocamphorons mit Caroscher Säure.

(In Gemeinschaft mit Hrn. S. V. Hintikka.)

Um uns über die Konstitution des Fenchocamphorons vollständige Sicherheit zu verschaffen, haben wir versucht, diese Substanz (diesmal

¹⁾ Auch das Bleisalz der Camphen-camphersäure gibt bei der Destillation das entsprechende Keton und dieses ist identisch mit dem Camphenilon, wie ich zusammen mit meinem Assistenten und Mitarbeiter Dr. Hintikka gefunden habe. Wir werden hierüber und über die Destillation des Bleisalzes der Homo-fencho-camphersäure, $C_{11}H_{18}O_4$, bald näher berichten.

aktives *D-d*-Fenchocamphoron aus *D-l*-Fenchen) durch eine einfache Reaktion in eine Verbindung überzuführen, deren Konstitution sichergestellt ist und sich nur wenig von der Konstitution des Fenchocamphorons unterscheidet. Eine solche Reaktion bot uns die Oxydation mit der Caroschen Säure nach dem Vorbilde von A. v. Baeyer¹⁾. Besäße das Fenchocamphoron wirklich die ihm gegebene Konstitution, so müßte aus ihm hierdurch das Apo-campholid entstehen:



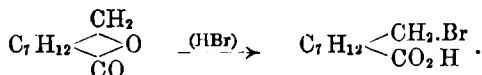
dessen Konstitution durch die Totalsynthese von dem einen²⁾ von uns sichergestellt ist.

Wie der experimentelle Teil zeigt, entsteht durch die eben genannte Oxydation wirklich das erwartete Apo-campholid vom Schmp. 164°. Und da dasselbe Fenchocamphoron bei der Oxydation sowohl mit Salpetersäure wie auch mit Kaliumpermanganat Apo-camphersäure gibt, wie schon Wallach bewiesen hat, so kann man trotz der unerwarteten Schwierigkeiten bei der Bildung des Ketons (Fenchocamphorons) aus der entsprechenden Dicarbonsäure (Homo-apocamphersäure) nicht mehr über seine Konstitution im Zweifel sein.

Experimentelles.

Zu 90 g einer mit 1 Mol.-Gew. Wasser versetzten, konzentrierten Schwefelsäure wurden 30 g Kaliumpersulfat gegeben und in die gut abgekühlte Mischung eine Lösung von 3 g *D-d*-Fenchocamphoron in 5 g Ligroin allmählich eingetropft; dabei wurde die Mischung eifrig geschüttelt. Sie färbte sich sofort gelblichbraun. Nach dem Eintropfen wurde die Mischung auf 300 g Eis gegossen und danach zweimal mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Soda gewaschen und der Äther abdestilliert.

Da das entstandene rohe Lacton nicht erstarrte, wurde es behufs Reinigung in die entsprechende Brom-apocampholsäure übergeführt:



Zu diesem Zwecke löste man das ölige Oxydationsprodukt in Bromwasserstoff-Eisessig (ca. 10 g) auf und ließ es einige Tage stehen. Es schied sich dabei bald ein dickes, schweres Öl aus, das teilweise

¹⁾ B. 32, 3625 [1899].

²⁾ G. Komppa, B. 44, 1539 [1911].

krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden auf Fayence gestrichen, wonach die trockne Krystallmasse (ca. 1 g) aus einer Mischung von Petroleumäther und Benzol umkrystallisiert wurde.

So erhielten wir glänzende, dünne Blätter vom Schmp. 138—139°. Eine Mischung von Brom-apocampholsäure, aus Apocamphersäure-anhydrid dargestellt ¹⁾, mit dieser Substanz zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

0.1142 g Subst.: 0.0900 g AgBr.

$C_9H_{15}O_2Br$. Ber. Br 34.0. Gef. Br 33.5.

Apo-campholid. Die so erhaltene Brom-apocampholsäure wurde in kalter Natriumcarbonat-Lösung aufgelöst. Die Lösung trübte sich schon nach einigen Minuten unter Abscheidung von kleinen, glänzenden Krystallblättchen. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle war unmittelbar nach dem Abfiltrieren 161—162° und blieb nach Umkrystallisieren aus Äther bei 164° stehen. Eine Mischung von diesem Apo-campholid mit dem total synthetisierten Campholid aus Apocamphersäure-anhydrid schmolz scharf bei 164°.

137. Gust. Komppa und S. V. Hintikka: Über die Ozonisation der verschiedenen Fenchene.

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

(Eingegangen am 9. März 1914.)

Da die Frage nach der Konstitution der Fenchene noch mehrere Unklarheiten aufweist, insbesondere was das Verhältnis des *D-d*-Fenchens zum *D-l*-Fenchene betrifft, so haben wir, um etwas mehr Klarheit hineinzubringen, die auf verschiedene Weise dargestellten Fenchene einer Ozonisation unterworfen. Obgleich diese Untersuchung noch nicht in allen Einzelheiten fertig ist, so wollen wir schon jetzt das Wichtigste von den erhaltenen Resultaten kurz mitteilen, um uns hierdurch ein ungestörtes Weiterarbeiten zu sichern.

So viel geht jedoch schon jetzt aus unseren Untersuchungen hervor, daß die elegante Harriessche Ozonisations-Methode am besten mit der neuesten Wallachschen Formel (I)²⁾ für das *D-l*-Fenchene im Einklang steht, da die Konstitution des bei der Ozonisation er-

¹⁾ G. Komppa, B. 44, 1540 [1911].

²⁾ A. 362, 186 [1908].