

## Asymmetrisches Diphenyl-hydrazin-Derivat.

Dehydro-benzoylessigsäure wird mit überschüssigem, alkoholischem *as.* Diphenyl-hydrazin auf dem Wasserbade während 3—4 Stunden erwärmt. Danach wird die Lösung verdunstet, der Rückstand mit sehr schwacher, wäßriger Salzsäure einige Minuten erwärmt und der Rest im heißen Alkohol aufgelöst. Aus Alkohol scheiden sich goldgelbe Krystalle mit dem Schmp. 160—161° aus (beim Schmelzen wird die Masse rot); sehr leicht löslich im kalten Chloroform, Benzol und warmen Äther, im warmen Alkohol löst sie sich leicht, im heißen Ligroin viel schwerer.

0.1455 g Sbst.: 8.0 ccm N (16°, 765 mm).

$C_{30}H_{22}O_3N_2$ . Ber. N 6.1. Gef. N 6.4.

Weitere Untersuchungen über die Dehydro-benzoylessigsäure sind im Gange.

Odessa, 27. März 1914, Universität, Chemisches Laboratorium.

## 224. Gust. Komppa und S. V. Hintikka: Über die Totalsynthese des Camphenilons.

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

(Eingegangen am 27. April 1914.)

Wie der eine von uns neulich in einer Abhandlung in diesen Berichten<sup>1)</sup> kurz angab, entsteht bei der trocknen Destillation des Bleisalzes der Camphen-camphersäure das Camphenilon. Da nun die genannte Säure durch die schöne Arbeit von P. Lipp<sup>2)</sup> ganz neuerdings total synthetisiert wurde, so folgt hieraus, daß durch die Entstehung des Camphenilons aus der Camphen-camphersäure die Totalsynthese desselben erzielt worden ist. Und da ferner die Arbeiten des einen von uns<sup>3)</sup> und Hrn. Lipps die Richtigkeit der von O. Aschan vorgeschlagenen<sup>4)</sup>, aber später wieder bezweifelten<sup>5)</sup> Formel (I) der Camphen-camphersäure bewiesen haben, so wird durch diese hier beschriebene Totalsynthese des

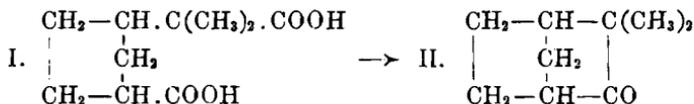
<sup>1)</sup> G. Komppa, siehe die Notiz in B. 47, 934 [1914].

<sup>2)</sup> B. 47, 871 [1914].

<sup>3)</sup> S. V. Hintikka, B. 47, 512 [1914]; Annal. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A, Tom. V, Nr. 3 [1914].

<sup>4)</sup> A. 375, 336 [1910] und 383, 57 [1911]. <sup>5)</sup> A. 398, 307 [1913].

Camphenilons auch seine Konstitution (Formel II) sicher-  
gestellt.



20 g ganz reine Camphen-camphersäure wurden in überschüssiger Ammoniaklösung gelöst, die Lösung durch Erhitzen auf dem Wasserbade von überschüssigem Ammoniak befreit und das Bleisalz der Säure mit Bleiacetat-Lösung ausgefällt. Es wurde bei 120° getrocknet und in kleinen Portionen aus einem Fraktionier-Kölbchen unter Durchleiten von Kohlendioxyd sehr vorsichtig destilliert. Beim Erhitzen bläht sich das Salz stark auf, so daß man es z. B. in einem Verbrennungsrohr nicht zu destillieren vermag. Das erhaltene Destillat ist gelb gefärbt, stark riechend und leicht beweglich. Es wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Äther extrahiert, das Extraktionsmittel abdestilliert und die alkoholische Lösung des Rückstandes mit Semicarbazid-chlorhydrat und geschmolzenem Natriumacetat auf gewöhnliche Weise versetzt. Nach 3—4-tägigem Stehen wurde aus der Mischung der mit Semicarbazid nicht reagierende Bestandteil mit Wasserdampf abdestilliert. Aus dem Destillationsrückstand krystallisierte nun, insbesondere nach dem Erkalten, das gebildete Semicarbazon in schönen, glänzenden Blättchen. Es wurde abfiltriert und aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiert. So erhielt man dünne, glänzende Blättchen, die bei 224° schmelzen.

Ganz dasselbe Aussehen und denselben Schmelzpunkt hatte das aus Camphen dargestellte Camphenilon-semicarbazon. Die Mischung beider Semicarbazone schmolz auch bei 224°.

0.1044 g totalsynth. Stbst.: 19.4 ccm (16°, 760 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ . Ber. N 21.53. Gef. N 21.67.

Das aus dem total synthetisiertem Semicarbazon durch Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Destillation mit Wasserdampf erhaltene Keton schmolz bei 36° und hatte dasselbe Aussehen und denselben Geruch wie das aus Camphen dargestellte Camphenilon. Die Menge reichte nicht zur Destillation oder zu weiterer Reinigung. Nach Jagelki<sup>1)</sup> schmilzt das Camphenilon auch bei 36°, nach Bouveault und Blanc<sup>2)</sup> bei 43°. Das von uns selbst aus Camphen dargestellte Camphenilon hatte wieder den Schmp. 35°.

Aus diesem allem geht hervor, daß das aus der Camphersäure total synthetisierte Keton (=  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-norcampher) mit dem Camphenilon identisch ist.

<sup>1)</sup> B. 32, 1498 [1899].

<sup>2)</sup> C. r. 140, 93 [1905].

Bei der oben beschriebenen Destillation des Bleisalzes entsteht außer dem Camphenilon eine große Menge öligere Produkte, die nicht mit Semicarbazid reagierten; dagegen erhält man nur sehr wenig teerige Produkte. Die Öle destillieren, ohne einen bestimmten Siedepunkt zu zeigen, zwischen 120° und 170°. Sie wurden bis jetzt nicht genauer untersucht.

Da andre Autoren<sup>1)</sup> früher das Calciumsalz der Camphen-camphersäure trocken destilliert haben, ohne ein Keton daraus zu erhalten, so haben wir, um zu sehen, ob wirklich ein solcher Unterschied in dem Verhalten der Blei- und Calciumsalze vorliegt, auch das Calciumsalz der oben genannten Säure dargestellt und es ganz ähnlich wie das Bleisalz behandelt, ohne eine Spur von Camphenilon-semicarbazon zu erhalten. Hierdurch wird das sehr vorteilhafte Verhalten der Bleisalze bei der Darstellung von cyclischen Ketonen, wie es der eine<sup>2)</sup> von uns bei der Totalsynthese des Fencho-camphorons gefunden hat, bestätigt.

Es wird in unserem Laboratorium das Verhalten der verschiedenen Salze bei der trocknen Destillation einer systematischen Untersuchung unterworfen.

---

## 225. Hermann Leuchs und Georg Schwaebel: Über die Oxydation des Acetyl-strychninolon- und die Auffindung eines isomeren Strychninolon- (Über Strychnos-Alkaloide. XXII.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. April 1914.)

Vor kurzem ist mitgeteilt<sup>3)</sup> worden, daß in dem rohen Brucinolon, wie es durch die Spaltung der Brucinolsäure mit Alkali entsteht, zwei Isomere vorhanden sein müssen. Die Isolierung der zweiten Form gelang zwar bisher nicht; aber ihre Anwesenheit ging mit Sicherheit daraus hervor, daß das acetylierte Rohprodukt bei der Oxydation zwei verschiedene Säuren lieferte, die sogenannte Acetyl-brucinolon-säure,  $C_{23}H_{24}O_9N_2$ , und die Säure  $C_{23}H_{24}O_{10}N_2$ , während das gereinigte Brucinolon nur die erstere entstehen ließ.

Die Spaltung der Strychninolsäure gibt in analoger Reaktion Strychninolon; ein Unterschied besteht nur darin, daß die Umsetzung

<sup>1)</sup> Moycho und Zienkowsky, A. 340, 51 [1905]; Aschan, A. 375, 361 [1910].

<sup>2)</sup> G. Komppa, B. 47, 943 [1914].

<sup>3)</sup> H. Leuchs und H. Rauch, B. 47, 370 [1914].