

Das Nitril reagiert also ganz unverhältnismäßig schneller als das 1-Chlor-anthrachinon und die *o*-Chlor-benzoessäure, vor allem aber ist eine äußerst geringe Menge Kupferkatalysator nötig. In Anbetracht dieser außerordentlichen Umsetzungsgeschwindigkeit ist es erklärlich, daß die geringen Mengen Kupfersalze übersehen worden sind. Jedenfalls involviert dies nicht das eigentliche Resultat und rechtfertigt die ursprünglichen irrigen Behauptungen des Hrn. F. Ullmann nicht im geringsten.

Ich überlasse es den Herren Fachgenossen, sich selbst ein Urteil zu bilden, auf wessen Seite die unrichtigen Angaben bestehen, und wer den Boden der Sachlichkeit verlassen hat.

186. L. Ruzička: Die Totalsynthese des Fenchons.

[Aus dem Chemischen Institut der Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 14. August 1917.)

Trotz zahlreicher Untersuchungen des Fenchons, hauptsächlich von Seiten Wallachs, ist seine Konstitution noch nicht sichergestellt. Von den für Fenchon vorgeschlagenen Formeln wird die Semmlers¹⁾ (Formel VIII) jetzt ziemlich allgemein angenommen, da sich danach die Reaktionen dieser Verbindung am ungezwungensten erklären lassen. Auf Grund des alleinigen Studiums der Umsetzungen des Fenchons wird eine endgültige Feststellung von dessen Formel jedoch nur schwer möglich sein, da sich diese durch eine besondere Labilität auszeichnen²⁾. Fenchon läßt sich auch zu keinem so charakteristischen Spaltstücke abbauen, wie es z. B. die Camphersäure und Homo-camphersäure für den nahe verwandten Campher sind, aus denen sich dieser wieder aufbauen ließ.

Als letzte Entscheidung wäre daher eine einwandfreie Synthese des Fenchons noch wünschenswerter, als sie es seinerzeit für den Campher war. Die einzige bekannte Darstellung des Fenchons aus anderen Verbindungen geht vom Pinen³⁾ aus, wobei aber eine

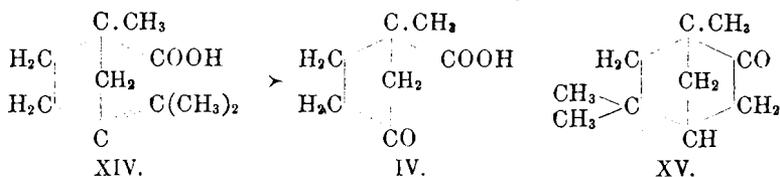
¹⁾ Ch. Z. 1905, 1313.

²⁾ Semmler ist es gelungen, außer den schon von Wallach, A. 259, 230 [1890] und Cockburn, Soc. 75, 501 [1899] entdeckten beiden α - und β -Fencholensäuren noch eine dritte γ -Fencholensäure darzustellen. B. 40, 434 [1907].

³⁾ Bouchardat und Lafont, C. r. 126, 755 [1898]; Ber. Schimmel & Cie., 1899, II, 66; Kondakow, J. pr. [2] 65, 232 [1902]; vgl. darüber Semmler: Äther, Öle, II, 253; III, 541 [1906].

weitgehende Umlagerung stattfindet, die keinen Schluß auf die Konstitution erlaubt.

Als Ausgangspunkt für einen stufenweisen Aufbau des Fenchons diente mir ein Spaltungsprodukt der β -Fencholensäure (XIV), die auch als eine Hauptstütze der Semmlerschen Fenchonformel gilt, falls bei deren Entstehen keine Umlagerung stattfindet¹⁾. Semmler konnte sie durch Ozonisation zu einer Methyl-cyclopentanon-carbonsäure (IV) abbauen, deren Konstitution feststeht, da sie beim Oxydieren α -Methyl-glutar-säure liefert²⁾. Wenn sich nun diese Keton-säure synthetisch aufbauen ließe,



so wäre dadurch auch ein gangbarer Weg für die Synthese des Fenchons gegeben, da sich aus deren Ester durch Kondensation mit α -Brom-isobuttersäureester (siehe Formel IV—VII) die der Homocampfersäure entsprechende, noch unbekannte Homo-fenchonsäure (VII) darstellen lassen müßte. Letztere ist nichts anderes als eine Methyl-campfersäure und sollte durch Destillation des Bleisalzes in das α -Methyl-campfenilol, das Fenchon nach der Semmlerschen Formel, übergehen, gerade wie das Bleisalz der Campfersäure Campfenilol³⁾ liefert.

F. Lipp⁴⁾ konnte für seine Synthese der Campfersäure die von Perkin, Kay und Haworth⁵⁾ dargestellte 1.3-Cyclopentanon-carbonsäure verwenden, die durch Natrium-Kondensation des mittels Malonester-Synthese zugänglichen 1.2.4-Butan-tricarbonesters darstellbar ist. Für die zum Aufbau der homologen Methylketonsäure nötige Methyl-butan-tricarbon-säure (III) ist wegen des mittleren quaternären Kohlenstoffatoms die Malonester-Synthese nicht verwendbar. Ich konnte sie dagegen durch Anlagerung von Cyankalium an den von Duden⁶⁾ aus Lävulinester und Brom-essigester hergestellten Lactonester (I) gewinnen. Dies wäre auch eine allgemeine Methode für die Darstellung von Butan-tricarbon-säuren mit mittlerer tertiärer Carboxylgruppe. Die Wichtigkeit solcher Tricarbon-säuren für synthetische Zwecke soll unten näher auseinandergesetzt werden.

¹⁾ Vergl. Fußnote 2 auf voranstehender Seite.

²⁾ B. 39, 3960 [1906].

³⁾ Komppa, B. 47, 934, 1550 [1914].

⁴⁾ B. 47, 871 [1914].

⁵⁾ Soc. 89, 1640 [1906]; 93, 573 [1908].

⁶⁾ B. 36, 953 [1903].

Durch die angeführten Reaktionen ließ sich die Homo-fenchonsäure verhältnismäßig leicht herstellen. Die Zersetzung des homo-fenchonsauren Bleis führt aber zu einem hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen bestehenden, unscharf. siedenden Gemisch, in dem Fenchon nicht sicher nachgewiesen werden konnte und darin höchstens in Spuren enthalten ist.

Vergleicht man die bisher erhaltenen Resultate bei der Destillation der Bleisalze der zu den Ketonen des Pentoceansystems führenden Dicarbonsäuren, so sieht man, daß nur die Homo-camphersäure¹⁾ und Apo-homocamphersäure²⁾ in guter Ausbeute Ketonbildung zeigen, die Camphensäure³⁾ gibt dabei, wie die Homo-fenchonsäure, hauptsächlich Kohlenwasserstoff und nur wenig Keton. Es scheint also, daß die Anhäufung von Methylresten in der Nähe der Carboxylgruppen die Ringschließung bei diesen Verbindungen erschwert, im Gegensatz zu der Bildung monocyclischer Ketone⁴⁾, was wohl auf die besonderen sterischen Verhältnisse im Pentoceansystem zurückzuführen sein wird. Wenn man nämlich annimmt, daß die beiden Außenseiten dieses Moleküls (bei der Darstellung der Formel in einer Ebene) im Raume nahe beieinander liegen, wodurch auch die Camphen-Umlagerung erklärt werden kann, so ist es leicht möglich, daß die Anhäufung der Methylgruppen in der fenchonartigen Anordnung das Zustandekommen des Pentoceansystems hindert.

Ich habe deshalb einen anderen Weg zur Synthese des Fenchons eingeschlagen und versucht, es aus dem Methyl-nor-campher⁵⁾(XII) durch Methylierung zu gewinnen, wie sich auch der Campher in den Dimethyl-campher überführen ließ⁶⁾. Der noch unbekannte Methyl-nor-campher entsteht, wie nach obigen Ausführungen zu erwarten war, in guter Ausbeute aus der Methyl-nor-homocamphersäure (XI), die durch Kondensation des Methyl-cyclopentanon-carbonesters mit Brom-essigester erhalten werden konnte (IX—XI). Bei der zweimaligen Behandlung des Methyl-nor-camphers mit Natriumamid und Jodmethyl bildet sich neben dem auch noch unbekanntem Zwischenprodukt (XIII), das als

¹⁾ Haller, C. r. 130, 376 [1896]. — Bredt und Rosenberg, A. 289, 5 [1896].

²⁾ Komppa, B. 47, 933 [1914]. ³⁾ Komppa, B. 47, 934, 1550 [1914].

⁴⁾ Blanc, C. r. 144, 1356 [1907].

⁵⁾ Nomenklatur nach Komppa und Hintikka, B. 42, 898 [1909].

⁶⁾ Haller und Bauer, C. r. 148, 1643 [1909]. Die einfachste Fenchon-synthese, die Methylierung des Camphenilons, ist nicht durchführbar, da dieses bei gewöhnlicher Temperatur aus sterischen Gründen nicht mit Natriumamid reagiert und bei höherer Temperatur aufgespalten wird. Semmler, B. 39, 2577 [1906].

Fencho-santenon bezeichnet werden kann, in der Tat reines *r*-Fenchon. Das Fencho-santenon läßt sich durch seine leichtere Semicarbazonbildung vom Fenchon glatt trennen, gemäß der Wallachschen Methode zur Abscheidung des Camphers aus seinem Gemisch mit Fenchon¹⁾. Da sich dieses synthetische Fenchon mit dem natürlichen *d*- + *l*-Fenchon als identisch erwies, so ist hiermit dessen Total-synthese²⁾ bewirkt und die Richtigkeit der Semmlerschen Formel einwandfrei nachgewiesen.

Der als Zwischenprodukt erhaltene Methyl-nor-campher ist auch noch insofern von Interesse, als er alle dem Campher und Fenchon gemeinsamen Merkmale aufweist und ihm nur die beiden bei jenen verschieden liegenden Methylgruppen fehlen; auch besitzt er schon den charakteristischen Geruch derselben.

Schließlich möchte ich noch erwähnen, daß sich diese Methode voraussichtlich auch auf die andern Ketone des Pentoceansystems wird ausdehnen lassen. Für eine neue Totalsynthese des Camphers — die einfacher als die beiden bekannten wäre und sich leicht bis zum Campher selbst durchführen ließe — braucht man in der Reaktionsfolge zur Synthese der Homo-fenchonsäure nur den Ort der Einwirkung des Brom-essigesters und α -Brom-isobuttersäureesters umzutauschen, um so über die Homo-camphoronsäure (analog Formel III), Camphononsäure (analog Formel IV) usw. zum Campher zu gelangen. Das Isofenchon müßte sich, wenn die Semmlersche Formel (XV) richtig wäre, aus dem α -Dimethyl-lävulinsäureester und zweimalige Einwirkung von Brom-essigester über die Homo-iso-fencho-camphersäure (analog Formel VII) gewinnen lassen.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des Lävulinesters.

Die Ausbeuten an Lävulinester nach den üblichen Darstellungsmethoden lassen zu wünschen übrig, was wohl von der leichten Löslichkeit des Esters, besonders in alkoholhaltigem Wasser bedingt ist. Folgende Arbeitsweise erlaubt Lävulinsäure annähernd quantitativ in den Ester überzuführen.

¹⁾ A. 353, 210 [1907].

²⁾ Prinzipiell wäre sie auch durch eine Abänderung und weitem Ausbau der Methoden von Komppa, B. 36, 4332 [1903] und Perkin und Thorpe, Soc. 89, 795 [1906], durchführbar. Diese Forscher haben bekanntlich die Camphersäure synthetisiert, was in diesem Falle zu einer Totalsynthese des Camphers genügte. In Fällen, wo die Dicarbonsäuren nicht aus den Naturprodukten zugänglich sind, wären diese Methoden zur Ketondarstellung zu umständlich. Vgl. darüber Komppa, B. 42, 898 [1909].

310 g Lävulinsäure, gelöst in 600 ccm Alkohol (absolut), werden mit 30 ccm gesättigter, absolut-alkoholischer Salzsäure 24 Stdn. gekocht, der Alkohol am Wasserbade soweit möglich abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit gepulvertem Natriumbicarbonat einige Stunden digeriert. Das in Äther gelöste gibt beim Destillieren 325 g reine Lävulinester. Im Destillationsrückstand verbleibt die nicht veresterte Lävulinsäure.

2-Methyl-2-cyan-1.4-butan-dicarbonester (Formel II).

27 g des nach Duden¹⁾ dargestellten Lactonesters aus Lävulinester und Bromessigester werden in einem mit Natronkalkrohr verschlossenen Kolben mit Vorlage mit 10 g (= 1 Mol.) fein gepulvertem Cyankalium 8 Stdn. im Ölbad auf 240—250° erhitzt. Ein Teil des Esters wird dabei verseift, und der abgespaltene Alkohol destilliert in die Vorlage über. Das braun gefärbte Reaktionsprodukt wurde nach 8-stündigem Kochen mit 25 g Jodäthyl in 50 ccm absoluten Alkohol mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Vom erhaltenen Öl destillieren im Vakuum 9 g bei etwa 180° über. Beim nochmaligen Fraktionieren Sdp. 179—180° (13 mm). Helles, dünnflüssiges Öl, stark stickstoffhaltig.

0.1254 g Sbst.: 0.2752 g CO₂, 0.0884 g H₂O.

C₁₂H₁₉O₄N. Ber. C 59.75, H 7.88.

Gef. » 59.87, » 7.89.

2-Methyl-1.2.4-butan-tricarbonester (Formel III).

Nachdem so nachgewiesen war, daß sich Cyankalium an den Lactonester anlagert, wurde zur Gewinnung des benötigten Tricarbonesters das ganze Reaktionsprodukt nach dem Erhitzen mit Cyankalium sofort mit alkoholischer Schwefelsäure verestert. Folgendes Verfahren erwies sich als zweckmäßig: 125 g Lactonester mit 60 g Cyankalium (fast 1½ Mol.) wie oben etwa 8 Stdn. auf 200—220° erhitzt und das braun gefärbte Reaktionsprodukt nach Zusatz von einem Gemisch von 200 g konzentrierter Schwefelsäure und 400 ccm absolutem Alkohol 10 Tage im Ölbad (120°) gekocht. Mit Wasser gefällt und ausgeäthert. Beim Destillieren des Öles zeigt sich, daß ein Teil des Lactonesters in die Ausgangsmaterialien aufgespalten wird. Neben noch etwas unverändertem Lactonester und beträchtlichen Mengen noch nicht veresteter stickstoffhaltiger Substanzen im Destillationsrückstande (wohl Säureamid, das bei längerem Kochen mit neuer alko-

¹⁾ l. c. Die Reaktion wird zweckmäßig in Benzollösung vorgenommen, die Ausbeute schwankt etwa zwischen 30—50 %, da, wie auch Duden bemerkt, höhersiedende Nebenprodukte entstehen, und zwar in viel größerer Menge als bei analogen Reaktionen mit α -Brom-isobuttersäureester.

holischer Schwefelsäure noch weitere Mengen Tricarbonester liefert), können durch mehrmaliges Fraktionieren der bei 170—185° (12 mm) siedenden Anteile etwa 60 g des Tricarbonesters vom Sdp. 175—178° (12 mm) erhalten werden. Hellgefärbtes, dünnflüssiges Öl, stickstofffrei.

0.0786 g Subst.: 0.1687 g CO₂, 0.0594 g H₂O.

C₁₄H₂₄O₆. Ber. C 58.33, H 8.33.

Gef. » 58.56, » 8.47.

1-Methyl-3-keto-1-cyclopentan-carbonsäure (Formel IV).

60 g des Tricarbonesters, gelöst in 200 ccm Benzol, werden mit 5.5 g gepulvertem Natrium (1.1 Mol.) 1 Stde. am Wasserbade gekocht, wobei sich das Natrium rasch auflöst. Die schwach gefärbte Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Eiswasser versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und das in Benzol gelöste Öl (starke Eisenchloridreaktion) nach dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure und 150 ccm Wasser 4 Stdn. am Rückfluß gekocht. Anfangs starke Kohlensäure-Entwicklung. Die klare, wäßrige Lösung wird im Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Beim Destillieren des Extraktes sieden 4 g bei 110—170° (Gemisch der Säure und ihres Esters), der Rest (20 g) bei 170° (12 mm). Zähes, farbloses Öl.

0.0830 g Subst.: 0.1798 g CO₂, 0.0540 g H₂O. — 0.0885 g Subst. verbrauchten 6.04 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Barytwasser.

C₇H₁₀O₃. Ber. C 59.16, H 7.04. Äquiv.-Gew. 142.

Gef. » 59.12, » 7.28. » 146.

Semicarbazon der Säure. Fällt in wäßriger Lösung sofort aus. Aus Wasser umkrystallisiert Schmp. 189—190° unter Gasentwicklung. Der Schmelzpunkt des aktiven Semicarbazons der Säure aus β -Fencholensäure liegt nach Semmler¹⁾ bei 198°.

0.1050 g Subst.: 0.1852 g CO₂, 0.0627 g H₂O.

C₈H₁₃O₃N₃. Ber. C 48.23, H 6.53.

Gef. » 48.12, » 6.68.

Darstellung des Äthylesters der Säure. 19.3 g Säure werden mit einer Auflösung von 3.5 g Natrium in absolutem Alkohol und 26 g Jodäthyl 14 Stdn. gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols mit etwas Wasser versetzt und mehrmals ausgeäthert. Die erhaltenen 21 g Öl destillieren bei 12 mm fast vollständig bei 115°. Dünnflüssiges, farbloses Öl.

0.0826 g Subst.: 0.1922 g CO₂, 0.0626 g H₂O.

C₉H₁₄O₂. Ber. C 63.53, H 8.23.

Gef. » 63.48, » 8.48.

¹⁾ B. 39, 3960 [1907].

Oxy-homo-fenchonsäure-äthylester (Formel V).

20 g Ketoester und 23 g α -Brom-isobuttersäureester (je 1 Mol.) werden mit 8 g (etwas über 1 Mol.) Zinkspänen (die durch Erhitzen mit etwas Jod aktiviert waren) in 80 ccm Benzol so lange gekocht, bis die Reaktion von selbst weiter verläuft. Wenn sie nachläßt, wird noch 1 Stde. am Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten mit Eiswasser versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das in Benzol gelöste Öl destilliert (13 mm). Neben 2 g unverändertem Ketoester und einem geringen Zwischenlauf von Dehydro-homo-fenchonsäureester (VI.) siedet die Hauptmenge (der Oxyester) bei 170—180° (etwa 13 g). Außerdem treten noch etwa 3 g höhersiedender Produkte auf (200—220°).

Die Kondensation verläuft nicht immer gleichmäßig. Es können auch größere Mengen Ketoester unverändert bleiben, die aber bei erneutem Behandeln mit α -Brom-isobuttersäureester weitere Mengen des Oxyesters (170—180°) liefern. Das hochsiedende Produkt kann beim Verarbeiten von geringeren Mengen Ausgangsmaterials auf einmal noch mehr zurückgedrängt werden. Es kann so aus einer bestimmten Menge Ketoester fast dieselbe Menge des Oxyesters erhalten werden.

Der so gewonnene Oxyester ist nicht ganz rein; ob die Verunreinigung vom ungesättigten Ester herrührt, mag dahingestellt bleiben, da der Ester bei nochmaliger Destillation scharf bei 171—173° siedet (12 mm). Dünflüssiges, farbloses Öl. Die Analysen sind von zwei verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

0.1092 g Sbst.: 0.2561 g CO₂, 0.0877 g H₂O. — 0.1066 g Sbst.: 0.2498 g CO₂, 0.0873 g H₂O.

C₁₅H₂₆O₂. Ber. C 62.94, H 9.09.
Gef. » 63.98, 63.93, » 8.98, 9.16.

Dehydro-homo-fenchonsäure-äthylester (Formel VI).

Der Oxyester liefert auch bei wiederholtem Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf 160—180° ein unscharf siedendes Reaktionsprodukt. Sdp. 150—170° (12 mm).

Eine glattere Wasserabspaltung wurde durch Behandeln mit Phosphortribromid auf folgende Weise erzielt: 16.3 g Oxyester in 20 ccm Chloroform werden mit 16 g Phosphortribromid 15 Stdn. stehen gelassen, unter Eiskühlung in 30 ccm absoluten Alkohol gegossen, mit Wasser gefällt und ausgeäthert. Der so erhaltene Ester ist einheitlich und siedet bei 150—156° (13 mm). Bei nochmaligem Destillieren sieden 13 g bei 152—153° (12 mm). Farbloses, dunnflüssiges Öl.

0.1035 g Sbst.: 0.2547 g CO₂, 0.0856 g H₂O. — 0.0960 g Sbst.: 0.2359 g CO₂, 0.0785 g H₂O.

$C_{15}H_{24}O_4$. Ber. C 67.17, H 8.96.
Gef. » 67.14, 67.05, » 9.25, 9.15.

Dehydro-homo-fenchonsäure. Die beim Verseifen des Esters durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge, Verdampfen des Lösungsmittels, Ansäuern mit Salzsäure und Extrahieren mit Äther gewonnene Säure stellt ein vollständig krystallisierendes, unscharf schmelzendes Gemisch dar. Bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus wenig Äther kann eine Säure vom Schmp. 180° erhalten werden. Auch beim Krystallisieren aus Wasser scheidet sich diese Säure zuerst aus. Es konnte so nach mehrmaligem Umkrystallisieren nur ein Schmelzpunkt von $176-177^\circ$ erreicht werden. Diese Säure krystallisiert in kleinen Nadelchen. Aus der wäßrigen Mutterlauge kann die andere Säure vom Schmp. $110-111^\circ$ in kleinen, kompakten, durchsichtigen Krystallen erhalten werden.

a) 0.0824 g Sbst. ($176-177^\circ$): 0.1886 g CO_2 , 0.0583 g H_2O . — b) 0.0910 g Sbst. ($110-111^\circ$): 0.2080 g CO_2 , 0.0645 g H_2O .

$C_{11}H_{16}O_4$. Ber. C 62.27, H 7.55.
Gef. » a) 62.46, b) 62.37, » a) 7.91, b) 7.93.

Das Gemisch der beiden Säuren wurde mit Essigsäureanhydrid gekocht; die beiden Säuren blieben dabei in der Hauptsache unverändert.

Homo-fenchonsäure-äthylester (Formel VII).

Der Dehydroester und auch die Säuren ließen sich infolge sterischer Hinderung weder in wäßrig-alkoholischer, noch in Eisessiglösung mit kolloidalem Palladium nach Skita (bei Atmosphärendruck) reduzieren. Ich nehme deshalb auch an, daß der ungesättigten Säure die Formel VI zukommt, da hier die Doppelbindung von beiden Seiten durch Substituenten umgeben ist. Zum Ziele führte die Reduktion nach Willstätter mit Platinmohr in Eisessiglösung: 13 g Ester in 20 ccm Eisessig mit 2 g Platinmohr nahmen so in etwa 10 Stdn. bei Atmosphärendruck 1 Mol. Wasserstoff auf. Siedepunkt des gesättigten Esters $150-155^\circ$ (13 mm).

0.0960 g Sbst.: 0.2341 g CO_2 , 0.0851 g H_2O .

$C_{15}H_{26}O_4$. Ber. C 66.67, H 9.63.
Gef. » 66.53, » 9.90.

Homo-fenchonsäure. Die gesättigte Säure, die in Wasser etwas schwerer löslich ist, als die ungesättigte und auf dieselbe Weise aus dem Ester hergestellt wurde, konnte durch Krystallisieren aus Wasser nicht zerlegt werden, die Fraktionen schmolzen alle unscharf bei 150° . Die Säure stellt demnach ein Gemisch dar und schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei $167-168^\circ$ (feine Kryställchen).

0.0829 g Sbst.: 0.1880 g CO₂, 0.0650 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₄. Ber. C 61.69, H 8.41.

Gef. » 61.87, » 8.77.

Zersetzung des homo-fenchonsauren Bleis. 6 g Homo-fenchonsäure wurden ins Ammoniumsalz verwandelt, mit einer gesättigten Bleizuckerlösung ausgefällt und das bei 120—130° getrocknete Bleisalz in 2 Portionen im Kohlensäurestrom langsam destilliert. Erhalten ca. 2 g eines braun gefärbten Öles nebst etwas Wasser. In Äther aufgenommen, mit Sodalösung geringe Mengen einer flüssigen Säure entfernt und das neutrale Öl bei 12 mm destilliert. Das von 40—85° übergelassene (etwa 1 g), hauptsächlich aus Kohlenwasserstoff bestehende Öl mit 2 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 1 g gepulverter Pottasche in alkoholischer Lösung 12 Stdn. gekocht¹⁾. Nach dem Versetzen mit Wasser ausgeäthert und das getrocknete ölige Reaktionsprodukt in absolut ätherischer Lösung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Es fällt so ein schmieriges Salz aus. Dieses wurde von der Lösung abgetrennt, und bei mehrtägigem Stehen an der Luft scheiden sich etwas Krystalle ab, die auf Ton abgepreßt, in Alkohol gelöst und durch Verdunsten des letzteren krystallisiert wurden. Schmp. 156—157°, die Mischprobe mit dem bei 158° schmelzenden *d*- + *l*-Fenchonoxim schmolz bei 157°.

Da bei einer Wiederholung dieses Versuches mit 10 g Homo-fenchonsäure überhaupt keine Krystalle erhalten werden konnten und ich mich überzeugte, daß auch verunreinigtes, salzsaures Hydroxylamin bei etwa 155° schmilzt, ohne mit Fenchonoxim eine Schmelzpunktsdepression zu geben, so ist es natürlich fraglich, ob bei der Zersetzung des homofenchonsauren Bleis überhaupt auch nur Spuren von Fenchon entstehen. Durch Versuche habe ich festgestellt, daß sich auch geringe Mengen Fenchon neben viel Kohlenwasserstoff glatt als Oxim nachweisen lassen.

Dehydro-methyl-nor-homocampfersäure-äthylester (Formel X).

12 g des Methyl-cyclopentanon-carbonesters und 12 g Brom-essigester wurden mit 6 g Zink in 30 ccm Benzol nach Zusatz von einem Körnchen Jod einmal aufgekocht, worauf heftige Reaktion eintritt. Zum Schluß noch 1/2 Stde. gekocht. Bei der Destillation des Kondensationsproduktes zeigt sich, daß der Ketonester fast vollständig in Reaktion getreten ist. Man erhält 8.5 g eines von 150—175° (18 mm) siedenden Öles, das aus dem Oxyester (IX.) und Dehydroester (X.) besteht. Um es vollständig in den ungesättigten Ester überzuführen, wurde diese Menge mit 8 g Phosphortribromid in Chloroformlösung

¹⁾ Nach Wallach, A. 272, 104 [1892].

15 Stdn. stehen gelassen und analog dem Dehydro-homofenchonsäureester aufgearbeitet. Der Ester siedet bei 148—152° (15 mm), ist bromfrei und gegen verdünnte Bromlösung stark ungesättigt. Ausbeute 7.5 g. Er konnte nicht ganz rein erhalten werden.

0.1246 g Sbst.: 0.2950 g CO₂, 0.0960 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₄. Ber. C 65.00, H 8.33.

Gef. » 64.60, » 8.62.

Methyl-nor-homocamphersäure-äthylester (Formel XI).

6.2 g des Dehydroesters in 30 ccm absolutem Äther gelöst und mit 4 g Platinmohr nach Willstätter reduziert. Er nimmt in einigen Stunden die berechnete Menge Wasserstoff auf. Siedepunkt des gesättigten Esters 147—149° (14 mm).

0.1052 g Sbst.: 0.2475 g CO₂, 0.0870 g H₂O.

C₁₃H₂₂O₄. Ber. C 64.46, H 9.09.

Gef. » 64.19, » 9.25.

Die freie Säure wurde analog der Homo-fenchonsäure gewonnen, sie fällt beim Ansäuern ölig aus und erstarrt bei eintägigem Stehen. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmilzt sie bei 116—118°. Aus der Mutterlauge wurden nochmals Krystalle desselben Schmelzpunktes erhalten. Es scheint nebenbei noch eine schwerer krystallisierende stereoisomere Säure vorhanden zu sein.

0.0995 g Sbst.: 0.2112 g CO₂, 0.0691 g H₂O.

C₉H₁₄O₄. Ber. C 58.06, H 7.53.

Gef. » 57.92, » 7.77.

Methyl-nor-campher (Formel XII).

Die aus 7.5 g des Methyl-nor-homocamphersäureesters hergestellte Säure wurde analog der Homo-fenchonsäure ins Bleisalz verwandelt (die in der Mutterlauge vom abfiltrierten Bleisalz enthaltene Säure wurde nach dem Ansäuern zurückgewonnen und nochmals in Bleisalz verwandelt). Das trockne Salz in 5 Portionen im Kohlendioxidstrom destilliert. Das Destillat, bestehend aus 1.5 g eines Öles und etwas Wasser, wurde mit Sodalösung ausgeschüttelt und bei 15 mm destilliert, wobei neben einem ganz geringen Destillationsrückstand fast alles bei 60—62° übergeht. Dünnflüssiges, farbloses Öl, gegen Brom gesättigt, Geruch campherähnlich. Es wurde nach nochmaligem Destillieren analysiert und besteht aus dem durch etwa 8—10% eines Kohlenwasserstoffs verunreinigten Methyl-nor-campher.

0.0861 g Sbst.: 0.2464 g CO₂, 0.0790 g H₂O. — 0.0741 g Sbst.: 0.2122 g CO₂, 0.0671 g H₂O.

C₈H₁₂O. Ber. C 77.43, H 9.68.

Gef. » 78.07, 78.12, » 10.27, 10.13.

Semicarbazon des Ketons. Das aus 2,5 g Ester wie oben erhaltene Destillat des Bleisalzes wurde direkt ins Semicarbazon verwandelt. Dieses beginnt sich in einigen Minuten abzuscheiden, und das nach 10-stündigem Stehen Abfiltrierte schmilzt bei 207–208°. Durch Fällen aus der Mutterlauge wurden noch geringe Mengen vom Schmp. 202–203° erhalten (zusammen 0,3 g). Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmilzt es bei 210–211°, feines, nadelförmiges Krystallpulver.

0.0905 g Sbst.: 0.1989 g CO₂, 0.0692 g H₂O.

C₉H₁₅ON₃. Ber. C 59.67, H 8.29.

Gef. » 59.98, » 8.55.

Der Methyl-nor-campher entsteht also aus der Dicarbonsäure in ca. 30-prozentiger Ausbeute. Auch das aus reinem Semicarbazon durch Erhitzen mit verdünnter Kaliumbisulfatlösung regenerierte Keton ist flüssig.

Fencho-santonon (Formel XIII).

0,9 g des analysierten Methyl-nor-camphers wurden in absolut-ätherischer Lösung unter Wasserstoff mit 1 g gepulvertem Natriumamid 24 Stdn. unter oftmaligem Umschütteln stehen gelassen und dann mit überschüssigem Jodmethyl 1 Stde. gekocht. Nach dem vollständigen Abdestillieren des Lösungsmittels und überschüssigen Jodmethyls (zum Schluß evakuiert) wurde der Prozeß wiederholt. Mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und das gewonnene Öl (1,1 g) in Methylalkohollösung mit 2 g Semicarbazid-chlorhydrat und 3 g Natriumacetat versetzt. Schon am ersten Tage beginnt die Krystallabscheidung, die sich bei 4-tägigem Stehen nur wenig vermehrt (0,3 g). Die Mutterlauge des Semicarbazons wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Über das Wasserdampfdestillat (das Fenchon enthaltend) siehe im nächsten Abschnitt. Im Destillationsrückstand bleiben noch 0,2 g Semicarbazon, die aus der noch warmen Lösung abfiltriert und mit dem obigen vereinigt wurden. Beim Erkalten scheidet sich noch etwas Hydrazodicarbonamid aus. Das Semicarbazon wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert; es schmilzt bei 208–209° und besteht aus glänzenden Nadelchen. Eine Mischung mit der gleichen Menge des Methyl-nor-campher-semicarbazons schmilzt bei ca. 180°.

0.0747 g Sbst.: 0.1690 g CO₂, 0.0600 g H₂O.

C₁₀H₁₇ON₃. Ber. C 61.55, H 8.72.

Gef. » 61.73, » 8.98.

Das aus dem Semicarbazon (0,3 g) regenerierte Keton (0,2 g) ist flüssig und besitzt einen fenchonähnlichen Geruch. Es wurde nach der Wallachschen Vorschrift¹⁾ für die Fenchonoxim-Darstellung in

¹⁾ A. 272, 104 [1892].

Oxim verwandelt. Erhalten 0.2 g Krystalle vom Schmelzpunkt ca. 90°. Es ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als das Fenchonoxim und löst sich im Gegensatz zu diesem auch bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Alkohol auf. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther gröbliches Krystallpulver vom Schmp. 98—99°.

Synthetisches *r*-Fenchon.

Das vom Fenchosanton-semicarbazon abdestillierte Wasser-Alkohol-Gemisch wurde zur Bindung der Essigsäure mit verdünnter Sodalösung versetzt und mit wenig Äther fünfmal ausgezogen. Das in der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung enthaltene Öl (0.7 g) wurde aus einem Wasserbade von 85—90° bei 12 mm destilliert. Sdp. 72—73°, 0.4 g eines dünnflüssigen Öles, nach Fenchon riechend. Im Destillationsrückstande bleiben ca. 0.2 g eines dickflüssigen Öles. *d*-Fenchon zeigt unter denselben Bedingungen den gleichen Siedepunkt. Das so erhaltene Öl besteht aus reinem *r*-Fenchon. Analyse:

0.0664 g Sbst.: 0.1918 g CO₂, 0.0645 g H₂O.

C₁₀H₁₆O. Ber. C 78.96, H 10.53.

Gef. » 78.79, » 10.86.

Oxim des synthetischen *r*-Fenchons. 0.3 g des obigen Ketons wurden nach Wallach¹⁾ ins Oxim verwandelt. Die rohen Krystalle (0.3 g) schmelzen bei 150—153° und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol scharf bei 158—159°. Das Gemisch mit der gleichen Menge des bei 158—159° schmelzenden, aus *d*-Fenchonoxim des Fenchelöls und *l*-Fenchonoxim des Thujaöls von Wallach²⁾ hergestellten *d*- + *l*-Fenchonoxims schmilzt bei derselben Temperatur (Normalthermometer).

0.0713 g Sbst. (synth.): 0.1882 g CO₂, 0.0666 g H₂O.

C₁₀H₁₇ON. Ber. C 71.86, H 10.18.

Gef. » 72.02, » 10.45.

¹⁾ A. 272, 104 [1892].

²⁾ Terpene und Campher, Leipzig 1909, S. 548.