

G. Schroeter¹⁰⁾ hat in einer Abhandlung, welche eine Synthese des Ricinins zum Gegenstand hat, wohl angeführt, daß die Konstitution dieses Alkaloids durch die Arbeiten von Späth und Koller¹¹⁾ eindeutig bewiesen ist, doch ist nirgends davon die Rede, daß wir¹¹⁾ schon lange vor ihm zwei Synthesen des Ricinins durchgeführt haben.

Schließlich veröffentlichte vor kürzerer Zeit Rây¹²⁾ eine Arbeit über eine Synthese des Corydaldins, das ein bekanntes Abbauprodukt mehrerer Alkaloide vorstellt. Dieser Autor gibt an, daß die Konstitution dieses Stoffes nicht durch Synthese bestätigt wurde. Diese Angabe ist unrichtig, da wir¹³⁾ bereits vor etwa 10 Jahren eine sehr bequeme Synthese des Corydaldins und einiger corydaldin-ähnlicher Verbindungen beschrieben und natürliches Corydaldin mit synthetischem identifiziert haben.

227. Gustav Komppa: Über eine Synthese des 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanons-(3)¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Finnlands, Helsinki.]
(Eingegangen am 18. Mai 1935.)

Semmler und Bartelt²⁾ haben gezeigt, daß beim Behandeln des Santen-diketons (I) mit Natrium und Alkohol unter Ringschluß ein gesättigter bicyclischer Alkohol entsteht, für den sie später³⁾ die Konstitution eines 2-Methyl-bicyclo-[1.2.3]-octanols-(4) (II) abgeleitet haben.

Die Kondensation verläuft jedoch keineswegs quantitativ in der angegebenen Richtung. Es gelang mir, aus dem Destillations-Rückstand und den höhersiedenden Anteilen des Alkohols einen krystallisierten Körper zu isolieren, dem nach der Analyse dieselbe Summenformel, wie dem Santenglykol zukommt. Seine Eigenschaften, insbesondere sein höherer Schmelzpunkt, lassen jedoch eine Identität unwahrscheinlich erscheinen. Es dürfte sich hier wohl um eine stereoisomere Form des Santenglykols handeln, die durch Reduktion und Ringschluß aus Santen-diketon entstanden ist. Bei der Oxydation mit Hypobromit konnte leider kein krystallisiertes Produkt gefaßt werden; ebensowenig gelang die Darstellung eines krystallisierten Bis-phenylurethans.

Die Oxydation des Semmlerschen Alkohols (II) mit Salpetersäure lieferte die α -Methyl-homo-norcamphersäure (III). Durch trockne Destillation ihres Blei- oder Calcium-Salzes wurde dann, wie zu erwarten,

¹⁰⁾ G. Schroeter, Chr. Seidler, M. Sulzbacher u. R. Kanitz, B. **65**, 432 [1932].

¹¹⁾ E. Späth u. G. Koller, B. **56**, 2454 [1923], **58**, 2124 [1925].

¹²⁾ L. M. Mohunta u. J. N. Rây, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1263.

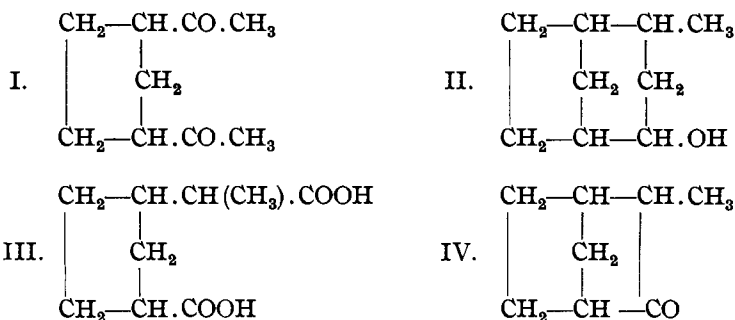
¹³⁾ E. Späth u. A. Dobrowsky, B. **58**, 1274 [1925].

¹⁾ Die Arbeit ist im wesentlichen schon 1919 als Diplom-Arbeit von Hrn. M. Schultz unter meiner Leitung ausgeführt worden. — Kurz vorgetragen auf dem IX. Internat. Chemie-Kongreß, Madrid 1934. — Das Referat (Angew. Chem. **47**, 368 [1934]) ist leider durch das Fortlassen einer ganzen Zeile vollkommen entstellt.

²⁾ B. **40**, 4845 [1907].

³⁾ Semmler u. Bartelt, B. **41**, 866 [1908].

ein Methyl-norcampher, das 2-Methyl-*bicyclo*-[1.2.2]-heptanon-(3) (IV), erhalten. Dieses Keton ist deswegen besonders interessant, weil es,



ähnlich wie das Santenon⁴⁾, in zwei stereoisomeren Formen auftreten kann. Auch hier wird die Stereoisomerie durch die asymmetrisch gebundene Methylgruppe bedingt.

Nun haben vor einigen Jahren Diels und Alder⁵⁾ einen „6-Methyl-norcampher“ sowohl durch Dien-Synthese, als auch durch Methylierung des Nor-camphers dargestellt. Ein nach ihrer Vorschrift gewonnenes Methyl-norcampher-Semicarbazon gab, mit dem Semicarbazon des aus der Methyl-homo-norcamphersäure hergestellten Ketons gemischt, keine Depression des Schmelzpunktes. Es dürfte also den beiden Ketonen nicht nur dieselbe Struktur, sondern auch dieselbe Konfiguration zukommen. Vermutlich hat sich jedoch bei der Bleisalz-Destillation auch etwas von dem anderen Stereoisomeren gebildet, da das von mir hergestellte Semicarbazon erst nach oft wiederholtem Umkrystallisieren den von Diels und Alder angegebenen Schmelzpunkt 185° hatte.

Die von Semmler und Bartelt für den Alkohol (II) abgeleitete Formel erhält durch seine Überführung in den Methyl-norcampher (IV) über die Säure (III) somit eine wesentliche experimentelle Stütze.

Über die Isomerie-Verhältnisse beim Methyl-norcampher, sowie bei den entsprechenden Alkoholen soll in anderem Zusammenhange näher berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation des Santen-diketons.

Behandelt man das Santen-diketon nach Semmler und Bartelt⁶⁾ mit Natrium und Alkohol, so erhält man als Hauptprodukt das bei 97—99° (13 mm) siedende 2-Methyl-*bicyclo*-[1.2.3]-octanol-(4). Der Alkohol scheint jedoch sterisch nicht einheitlich zu sein. Die Trennung des evtl. vorliegenden Stereoisomeren-Gemisches über den sauren Diphensäure-ester gelang allerdings nicht, da dieser eine zähe, durchsichtige Masse bildete, die nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Aus den höhersiedenden Anteilen scheidet sich ein fester Körper ab, der auf Ton abgepreßt und mehrmals aus niedrigsiedendem Ligroin um-

⁴⁾ Aschan, Svensk Kemisk Tidskr. 45, 209 [1933].

⁵⁾ A. 486, 202 [1931].

⁶⁾ B. 40, 4845 [1907].

krystallisiert wird. Er bildet weiche, farblose Nadeln, die die Eigenschaft haben, zäh aneinander zu haften. Schmp. 194—195°.

0.03032, 0.03766 g Subst.: 0.07740, 0.09575 g CO₂, 0.02660, 0.03375 g H₂O.
C₉H₁₆O₂. Ber. C 69.2, H 10.3. Gef. C 69.6, 69.3, H 9.8, 10.0.

Allem Anscheine nach liegt hier ein Stereoisomeres des Santen-glykols vor. Die Isolierung eines krystallisierten Abbauproduktes bei der Oxydation mit Hypobromit, sowie die Darstellung eines festen Bis-phenyl-urethans gelangen jedoch nicht. Wegen unzureichender Substanzmenge konnten bis jetzt keine weiteren Versuche vorgenommen werden.

α-Methyl-homo-norcamphersäure (III).

10 g 2-Methyl-bicyclo-[1.2.3]-octanol werden mit 133 g Salpeter-säure (*d* = 1.27) auf dem Wasserbade unter Rückfluß solange erwärmt, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Die Reaktionsflüssigkeit wird im Vakuum möglichst weitgehend eingengt und schließlich in einem Vakuum-Exsiccator über gebranntem Kalk getrocknet. Die hinterbleibende Rohsäure wird in Sodalösung aufgenommen und von neutralen Beimengungen durch Ausschütteln mit Äther befreit. Danach wird angesäuert und ausgeäthert. Die nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Säure erstarrt nach einigem Stehen zum größten Teil. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wäßriger Essigsäure schmilzt sie bei 130—131°.

0.1203 g Subst.: 0.2557 g CO₂, 0.0790 g H₂O.
C₉H₁₄O₄. Ber. C 58.1, H 7.5. Gef. C 58.0, H 7.4.

Von den Salzen der α-Methyl-homo-norcamphersäure ist das Ca-Salz leicht löslich, das Pb-Salz löslich in der Kälte, schwerer in der Wärme, das Ag-Salz nahezu unlöslich in Wasser.

Das Dianilid der Säure wird durch Behandeln des Säure-chlorids mit überschüssigem Anilin unter Eis-Kühlung erhalten. Aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, bildet es farblose Prismen vom Schmp. 241.5°. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther.

0.0201 g Subst.: 1.25 ccm *n*₁₀-HCl (Kjeldahl).
C₂₁H₂₄O₂N₂. Ber. N 8.3. Gef. N 8.7.

2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(3) (6-Methyl-norcampher) (IV).

Das trockne Bleisalz der Methyl-homo-norcamphersäure wird in einer Kupfer-Retorte unter Durchleiten eines CO₂-Stromes solange erhitzt, bis kein Destillat mehr übergeht. Da so erhaltene Keton wird durch Wasserdampf-Destillation gereinigt. Sdp.₇₆₁ 180—182°.

Bei Verwendung des Ca-Salzes statt des Pb-Salzes war die Ausbeute an Keton schlechter.

Das Semicarbazon schmolz roh bei 157.5—158.5°. Der Schmelzpunkt stieg nach vielfach wiederholtem Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin auf 184—185°. Mit dem Semicarbazon eines durch Methylierung des Norcamphers erhaltenen Methyl-norcamphers⁷⁾ gemischt, gab es keine Depression des Schmelzpunktes.

2.261 mg Subst.: 0.452 ccm N (23.5°, 754 mm).
C₉H₁₆ON₃. Ber. N 23.2. Gef. N 22.8.

⁷⁾ Diels u. Alder, a. a. O.