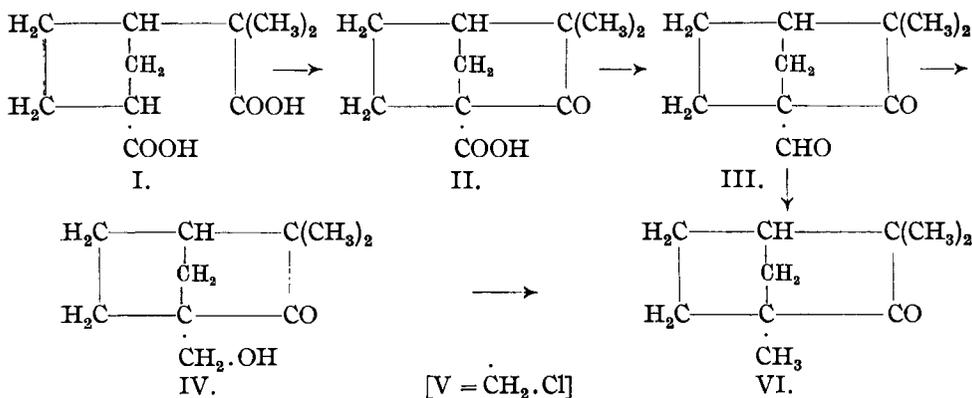


391. Gust. Komppa und A. Klami: Eine neue Synthese des *d,l*-Fenchons.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Finnlands, Helsinki.]
(Eingegangen am 26. September 1935.)

Eine Totalsynthese des Fenchons ist von Ruzicka¹⁾ durchgeführt worden und zwar durch doppelte Methylierung eines Methyl-norcampfers, des 1-Methyl-*bicyclo*-[1.2.2]-heptanons-(2), nachdem ein Versuch, durch trockne Destillation der Homo-fenchonsäure zum Ziel zu gelangen, zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt hatte. Da der von Ruzicka eingeschlagene Weg recht umständlich ist, suchten wir dieses wichtige Campher-Isomere auf eine möglichst einfache und übersichtliche Weise aufzubauen.

Wir gingen deswegen von der *d,l*-*cis*-Camphen-campfersäure (I) aus, die von Lipp²⁾ synthetisiert worden ist. Diese wurde nach Aschan³⁾ durch Wasser-Abspaltung unter Ringschluß in die Camphenonsäure (II) übergeführt. Ersetzt man in dieser das Carboxyl durch Methyl, so kommt man zum Formelbild des Fenchons (VI). Eine Reduktion der Carboxylgruppe ist jedoch wegen der Empfindlichkeit der Carbonylgruppe nicht ohne weiteres möglich. Asahina und Ishidate⁴⁾ haben deswegen bei der Reduktion der Ketopinsäure zum ω -Oxy-campher nach Bouveault-Blanc das Carbonyl durch Überführung in das Semicarbazon geschützt. Leider ließ sich dieses Verfahren in unserem Fall nicht realisieren, da weder die Camphenonsäure, noch ihr Ester zur Semicarbazon-Bildung geneigt ist. Als Ursache wird man wohl eine beträchtliche sterische Hinderung durch die um die Ketogruppe angehäuften Substituenten annehmen müssen. Ein gleichartiges Verhalten findet man bekanntlich bei dem strukturell so ähnlichen Fenchon.



Die Reduktion der Camphenonsäure gelang uns jedoch auf andere Weise mit überraschender Leichtigkeit: Ihr Chlorid liefert nämlich bei der Hydrierung nach Rosenmund mit Palladium-Katalysator das 1-Oxofenchon (III), einen sehr reaktionsfähigen Keto-aldehyd, der sich in Alkohol unter beträchtlicher Erwärmung, offenbar unter Acetal-Bildung, löst und

¹⁾ B. 50, 1362 [1917].

²⁾ B. 47, 871 [1914].

³⁾ A. 410, 240 [1915].

⁴⁾ B. 67, 1202 [1934].

mit Semicarbazid momentan reagiert. Reduziert man das Oxo-fenchon katalytisch mit Platinoxid als Katalysator, so kommt man teilweise schon direkt zum Fenchon (VI), während der größere Teil des Reduktionsproduktes aus ω -Oxy-fenchon (IV) besteht. Letzteres haben wir dann in das ω -Chlor-fenchon (V) übergeführt und dieses mit Zinkstaub in Eisessig zu Fenchon (VI) reduziert. Erwähnenswert wäre noch, daß das ω -Chlor-fenchon (V) das erste Halogen-Substitutionsprodukt des Fenchons ist, bei dem die Stellung des Halogens sicher bekannt ist.

Die beschriebene Reaktionsfolge ermöglicht ferner auch einen Übergang vom Camphen zu den Fenchenen.

Beschreibung der Versuche.

d, l-Camphenonsäure-chlorid.

18 g Camphenonsäure (Schmp. 134⁰) werden mit 20 g Thionylchlorid $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt. Das Säure-chlorid siedet bei 135—137⁰ (9 mm) und schmilzt bei 33⁰.

0.2189 g Sbst. verbraucht. 10.6 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₁₀H₁₃O₂Cl. Ber. Cl 17.7. Gef. Cl 17.2.

1-Oxo-fenchon (III).

10 g Camphenonsäure-chlorid werden in 30 ccm absol. Xylol gelöst und die Lösung mit 2 g eines 5-proz. Palladium-Bariumsulfat-Katalysators versetzt. Die Reaktionsmischung wird in einem Ölbad auf 150⁰ erwärmt und ein lebhafter Wasserstoff-Strom durchgeleitet. Nach 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. ist die Chlorwasserstoff-Entwicklung beendet, worauf die erkaltete, vom Katalysator abfiltrierte Lösung im Vakuum destilliert wird. Der gebildete Keto-aldehyd siedet bei 127—128⁰ (18 mm) und bildet ein angenehm riechendes, farbloses Öl, das sich jedoch bald gelb färbt und zu einem festen Körper polymerisiert, der, aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, verfilzte Nadeln vom Schmp. 240⁰ bildet.

Das Monosemicarbazon des Keto-aldehyds bildet sich augenblicklich beim Zugabe einer essigsäuren Semicarbazid-Lösung. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es feine Prismen vom Schmp. 238⁰.

34.81 mg Sbst.: 75.36 mg CO₂, 23.78 mg H₂O.

C₁₁H₁₇O₂N₃. Ber. C 59.2, H 7.7. Gef. C 59.0, H 7.6.

Das Monoxim wird durch 4-stdg. Kochen einer alkohol. Lösung des Keto-aldehyds mit einer soda-alkalischen Hydroxylamin-Lösung gewonnen. Es wird aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert und bildet kleine Prismen, die bei 102—103⁰ schmelzen.

32.41 mg Sbst.: 78.45 mg CO₂, 23.87 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₂N. Ber. C 66.3, H 8.3. Gef. C 66.0, H 8.2.

Reduktion des 1-Oxo-fenchons zu ω -Oxy-fenchon (IV) und Fenchon (VI).

Eine Lösung von 9 g Oxo-fenchon in 40 ccm Eisessig wird mit 0.15 g Platinoxid und 0.01 g Ferrosulfat versetzt und mit Wasserstoff von 1 Atm. Überdruck geschüttelt. Nach 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. ist die Wasserstoff-Aufnahme beendet: aufgenommen 1.45 l, ber. 1.33 l. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird die Lösung mit Natronlauge neutralisiert und ausgeäthert. Die Äther-Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation des

Äther-Rückstandes im Vakuum werden 2 Fraktionen aufgefangen: I. Sdp. 80—130° (17 mm) ... 1.6 g, II. Sdp. 130—135° (17 mm) ... 6.5 g.

Die erste Fraktion siedete bei einer nochmaligen Destillation unter Atmosphärendruck zum größten Teil bei 192—195° und bestand, wie schon der Geruch erkennen ließ, im wesentlichen aus Fenchon. Zur Identifizierung wurde das Oxim dargestellt, das bei 159° schmolz und, mit *d, l*-Fenchon-oxim gemischt, keine Depression gab.

Fraktion II bestand aus ω -Oxy-fenchon, einem farblosen Öl von schwachem Geruch. Sdp.₁₇ 134—135°, $d_4^{20} = 1.0604$, $n_D^{20} = 1.48676$, MR_D 45.58, ber. 45.52.

36.09 mg Sbst.: 94.24 mg CO₂, 30.97 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.4, H 9.6. Gef. C 71.2, H 9.5.

Das Oxim bildet sich beim Erwärmen einer alkohol. Lösung des Keto-aldehyds mit essigsauerm Hydroxylamin auf dem Wasserbade. Aus wäßrigem Methanol krystallisiert es in kleinen Blättchen vom Schmp. 140°.

33.99 mg Sbst.: 81.70 mg CO₂, 28.33 mg H₂O.

C₁₀H₁₇O₂N. Ber. C 65.5, H 9.3. Gef. C 65.5, H 9.3.

ω -Chlor-fenchon (V).

4 g ω -Oxy-fenchon werden in absol. Chloroform gelöst und unter Eiskühlung allmählich mit 5 g Phosphorpentachlorid versetzt. Nachdem das Pentachlorid gelöst ist, wird die Chloroform-Lösung zur Entfernung des gebildeten Phosphoroxychlorids mit Wasser und Bicarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert: Sdp.₁₈ 121—123°. Im Kolben hinterbleibt ein beträchtlicher Rückstand, wahrscheinlich aus Phosphorsäure-estern bestehend. Das Chlor-fenchon bildet eine farblose Flüssigkeit von süßlichem Geruch, die sich beim Aufbewahren dunkel färbt.

0.3605 g Sbst. verbraucht. 19.0 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₁₀H₁₅OCl. Ber. Cl 19.0. Gef. Cl 18.7.

d, l-Fenchon (VI).

3 g ω -Chlor-fenchon werden in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 6 g Zinkstaub 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Danach wird vom überschüssigen Zinkstaub filtriert und mit soviel Natronlauge versetzt, bis das ausgefallene Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen ist. Das Reaktionsprodukt wird ausgeäthert, die Äther-Lösung getrocknet und destilliert: Sdp. 192—194°.

Das Fenchon wurde in das Oxim übergeführt, das bei 158—159° schmolz und, mit *d, l*-Fenchon-oxim gemischt, keine Depression gab.

2.849 mg Sbst.: 0.210 ccm N (23°, 750 mm).

C₁₀H₁₇ON. Ber. N 8.4. Gef. N 8.4.