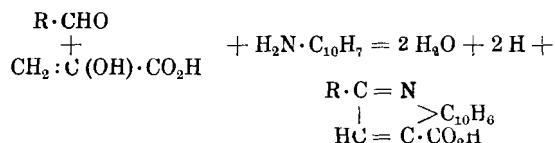


stituierten Cinchoninsäuren, wenn sie in Ätherlösung zusammenkommen:



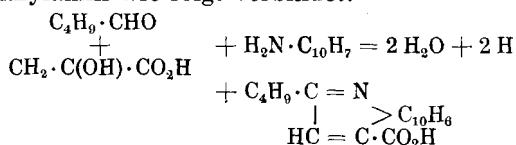
Ist kein Alddehyd zugesetzt, so wird aus Brenztraubensäure Acetaldehyd frei, und in der Gleichung wird R gleich  $\text{CH}_3$ . Da alle wahren Zucker unter den Bedingungen der Döbnerischen Reaktion nicht reagieren, konnte Grab eine zellfrei gärende Zuckerlösung mit ätherischer  $\beta$ -Naphthylaminlösung schütteln und die  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Naphthocinchoninsäure erhalten, womit Benztraubensäure abgefangen war.

Mir schien dieses Verfahren der Verbesserung wert. Sie sollte damit eintreten, daß als neu von vornherein Aldehyd zugesetzt wurde; dann brauchte keine Brenztraubensäure zur Bildung der Methylgruppe zu zerfallen. Auch war es möglich, durch Anwendung eines höheren Aldehyds die Eigenschaften des Cinchoninsäurederivates zu verbessern und seine Extrahierbarkeit aus den koagulierten Hefesäften zu erhöhen.

Unter sonstiger Befolging der vorhandenen Vorschrift bin ich folgendermaßen vorgegangen: 90 g Zucker wurden in 9 l Macerationssaft, hergestellt nach A. Lebedeff, gelöst. Wenn Gärung eingetreten war, wurden 18 g  $\beta$ -Naphthylamin und 11 g Isovaleraldehyd in  $1\frac{1}{2}$  l Äther hinzugefügt und andauernd stark bewegt. Die Aufarbeitung erfolgte über das Koagulat und das Zinkoxydsalz. Die Extraktion wurde nun sehr begünstigt durch die angenehmen Löslichkeitsverhältnisse der entstandenen  $\alpha$ -Isobutyl- $\beta$ -Naphthocinchoninsäure; sie geht in viel heißen Essigäther über und kristallisiert daraus in hellweißen Plättchen. Döbner fand den Schmelzpunkt 251°, ich 248—249°.

0,1792 g Substanz: 8,1 ccm N<sub>2</sub> (751 mm, 16°).  
 $C_{18}H_{17}NO_2$ ; Ber. N 5,0; Gef. N 5,3.

Die Verbindung entsteht, indem sich Gärungsbrenztraubensäure mit den Zugaben Isovaleraldehyd und  $\beta$ -Naphthylanin wie folgt verbindet:



Die Ausbeute war aber bei meiner Neuerung nicht größer als früher: 0,85 g. Das liegt daran, daß der meiste Isovaleraldehyd zu Isoamylalkohol phytochemisch reduziert wurde<sup>2)</sup>. Man muß zugleich bedenken, daß Brenztraubensäure eben ungeheuer schnell vergärt. Bei einer anderen Methode zur Erfassung dieser Substanz haben Fernbach und Schöen<sup>3)</sup> auch nicht mehr isoliert

[A. 115.]

# Synthetische Arbeiten in der Campher- und Terpenreihe.

Von Prof. Dr. GUSTAV KOMPPA, Helsingfors.  
Vorgetragen im Bezirksverein Hannover des Vereins deutscher  
Chemiker am 5. Juni 1926.

(Eingeg. 9. Juni 1926.)

(Eingeg. 9. Juli 1925.)

Zur Zeit, als der Verfasser mit seinen Versuchen in der Campherreihe begann (1893), waren für die Konstitution des Camphers noch verschiedene Formeln diskutiert. Die zuerst in Angriff genommene Synthese der

<sup>2)</sup> Neuberg und Steinbock, Bioch. Ztschr. 1913.

<sup>3)</sup> Fernbach und Schoen, Co. r. 1913 u. 1920.

Apocamphersäure<sup>1)</sup> gelang bekanntlich durch die Synthese des Diketoapocamphersäure-dimethylesters, aus dem durch Reduktion die Säure gewonnen werden konnte. Um diesen Ester darzustellen, mußte Dimethylglutarsäure beschafft werden. Hier kamen Vorländers<sup>2)</sup> damals veröffentlichte Arbeiten über Hydroresorcine zugute, da aus Dimethylhydroresorcin Dimethylglutarsäure in großen Mengen gewonnen werden konnte. Die Dikemann-Komppa-sche Kondensation dieser Säure mit Oxalester ist allgemein bekannt. Durch sie wurde Diketoapocamphersäure-Dimethylester erhalten. Dieser ließ sich leicht zu Dioxypocamphersäure reduzieren, dagegen machte die Reduktion der daraus erhaltenen  $\beta\beta$ -Dehydroapocamphersäure zu Apocamphersäure beträchtliche Schwierigkeiten; sie gelang schließlich durch Bromwasserstoffaddition und darauffolgende Reduktion.

Durch diese Synthese wurde auch Wallachs Fenchocamphorone-Formel<sup>3)</sup> bestätigt. Ebenfalls wurde dadurch die Konstitution des D-1-Fenchens wahrscheinlich gemacht. Die Übertragung dieser für Apocamphersäure ausgearbeiteten Synthese auf ihr Methylierungsprodukt, die Camphersäure selbst, machte außerordentliche Schwierigkeiten<sup>4)</sup>. Die Trennung des bei der Methylierung des Diketoapocamphersäureesters erhaltenen Öles gelang mit Sodalösung bzw. durch die verschiedene Ätherlöslichkeit der Kupfersalze und konnte schließlich durch Anwendung von verschiedenen Reduktionsverfahren durchgeführt werden. Die Einzelheiten dieser Totalsynthese der Camphersäure, ebenso wie die des daraus erhaltenen Camphers (racemisch) selbst, sind aus den damaligen Veröffentlichungen des Verfassers<sup>5)</sup> zu ersehen.

Um eine Totalsynthese des natürlichen Japancamphers zu erreichen, handelte es sich nun um die Spaltung des racemischen Camphers in seine optischen Antipoden. Diese Spaltung wurde durch Überführung in Borneol, Spaltung des mit Phthalsäureanhydrid erhaltenen sauren Phthalsäureborneols mit Brucin und Methylamin und Rückoxydation der erhaltenen d- bzw. l-Borneole in die betreffenden d- bzw. l-Campher erreicht<sup>6)</sup>. So war die Totalsynthese des natürlichen Camphers gelungen.

Sorgfältigst wurden die Einwände von französischer (Blaanc) und englischer (Thorpe) Seite durch neue Untersuchungen widerlegt. Einmal beruhte die Kritik auf einem Irrtum, da der Verfasser seine Methylester nicht mit Natronlauge, sondern mit Sodalösung im Kohlensäurestrom (also in Bicarbonatlösung) behandelt hatte; weiter führten Methoxylbestimmungen sowie Ausführung der Synthese mit den betreffenden Athyl-derivaten zur Bestätigung der vom Verfasser ausgesprochenen Auffassung über den Reaktionsmechanismus und also der von ihm aufgestellten Formelbilder.

Um den Bedarf an Apocamphersäure zu decken, wurden größere Mengen von Camphen mit Salpetersäure verarbeitet. Dabei erhielt man Tricyclensäure, die dabei aufgeklärt wurde. Es gelang, Tricyclensäure durch Reduktion ihres Esters in den entsprechenden Alkohol überzuführen, aus dessen Chlorid durch Reduktion ein Kohlenwasserstoff zu erhalten war, der seinerseits identisch war mit Tricyclen, wie von vornherein erwartet wurde. Dagegen bestätigte sich die in der Literatur be-

<sup>1)</sup> B. 34, 2472 [1901]; A. 368, 126 [1909].

<sup>2)</sup> Vorländer, A. 294, 314 [1897]; 304, 18 [1899].

<sup>3)</sup> A. 300, 317 [1898]; 315, 291 [1901]; 362, 183 [1908].

4) A. 368, 209 [1909]

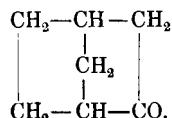
5) B. 41, 4471 [1908].

<sup>6)</sup> B. 44, 858 [1911].

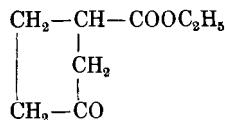
hauptete Identität von *Homoapocamphersäure* mit *Camphencamphersäure* nicht; *Homoapocamphersäure* war identisch mit *Pinophansäure*<sup>7)</sup>). Diese Feststellung hatte in dreierlei Hinsicht Bedeutung:

1. Die Konstitution der *Ketopinsäure* wurde dadurch bewiesen, da sie durch Säurespaltung — analog dem Acetessigester — in *Pinophansäure* übergeht; 2. auf Grund der Arbeiten von *Bredt* und *May* ist durch die Konstitutionsermittlung der *Pinophansäure* die Konstitution der *Tricyclensäure* bewiesen; 3. bei der Destillation des Bleisalzes entstand *Fenchocamphor*, wodurch dessen Totalsynthese verwirklicht ist.

Weiter ist auf die erfolgreichen Versuche zur Darstellung der Grundsubstanz der eigentlichen Campherarten, des *Norcamphers*, hinzuweisen<sup>8)</sup>). Dieser stellt den methylfreien Campher dar von der Formel:



Die Synthese gelang nach der *Reformatsky*schen Methode der Kondensation von Ketonsäure mit Bromessigsäure und Zink, wobei vom *Ketopentamethylen-säure-diäthylester*

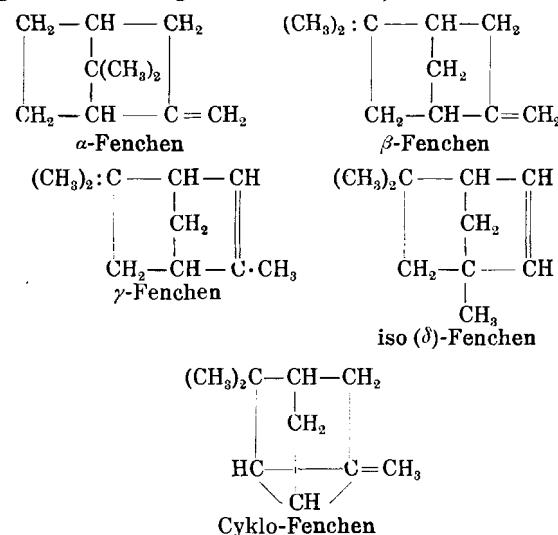


ausgegangen wurde. Der erhaltene *Norcampher* ist im Gegensatz zum natürlichen Campher leicht wasserlöslich, während er therapeutisch die gleichen Eigenschaften hat. Da die Synthese des *Norcamphers* mit recht guten Ausbeuten durchgeführt wurde, könnten diese Arbeiten für die Gewinnung von wirksamen, leichtlöslichen Campherpräparaten erhebliche praktische Bedeutung gewinnen.

Über die recht schwierigen, zum Teil noch nicht völlig abgeschlossenen Untersuchungen über *Camphenilon* sei folgende Übersicht gegeben. *Camphenilon* wurde von *Seemller* als niederes Homologes von *Fenchon* erkannt. Wie aus *Fenchon* über *Fenchylalkohol* und *Fenchon Isofenchon* darstellbar ist, so ist es dem Verfasser mit *Hintikka* gelungen, aus *Camphenilon Isocamphenilon* und *Isocamphenol* zu erhalten. Diese sind, wie weiter gefunden wurde, identisch mit *Santenon* und *Santenol*. Der entsprechende Kohlenwasserstoff, *Camphenilen*, enthält große Mengen *Santen*, wodurch alle diese Substanzen synthetisiert wurden. Die Untersuchungen über *Camphenilon*, dessen Synthese aus *Norcampholid* über *Dimethyl-norcampholid* versucht worden war, wurde günstig beeinflußt durch die damals durchgeführte Synthese von *Camphencamphersäure*, die *P. Lipp* in Aachen gelang. Denn aus deren Bleisalz konnte durch trockene Destillation *Camphenilon* dargestellt werden<sup>9)</sup>, wodurch die obengenannte Synthese des *Santens* bzw. *Santenons* zur Totalsynthese erweitert worden ist<sup>10)</sup>. Aus *Camphenilon* konnte *Apobornylens* mit *Phosphor-bentachlorid* und metallischem *Natrium* dargestellt wer-

den<sup>11)</sup>). Diese Reaktion verläuft vielleicht über *Apocyclen*, einen neuen Kohlenwasserstoff, von dem bei dieser Reaktion bis zu 30 % d. Th. erhalten worden sind. Die Konstitution des *Apobornylens* konnte durch *Ozonisation* bewiesen werden, da bei der *Ozonidspaltung* *Apocamphersäure* entstand.

Schließlich sei noch über die Darstellung von *Terpenen* aus Campherarten einiges berichtet. Aus *Apocampher*, d. h. *α-Fenchocamphor*, wurde *D-L-Fenchon* erhalten, dem zur besseren Unterscheidung von den jetzt durch die Arbeiten des Verfassers bekannten vier anderen Fenchenen der Name *α-Fenchon* gegeben wird. Die anderen Fenchene: *β*- und die niedriger siedenden *γ*-, *iso*- und *cyklo-Fenchon*, wurden aus dem Nebenprodukt einer Campherfabrik, *Fenchylalkohol*, durch Destillation mit *Natriumbisulfat* dargestellt. Ich gebe ihnen folgende Formeln<sup>12)</sup>:



Zum Schluß seien noch einige in Gang befindliche Arbeiten über die gesättigten Stammkohlenwasserstoffe der Campherreihe kurz erwähnt, die in den Annalen der Finnischen Akademie der Wissenschaften kürzlich veröffentlicht wurden. Unter anderem wurde die Identität von *Fenchon* mit *Isofenchon* und *Camphenilon* mit *β-Fenchocamphor* erwiesen. Dagegen sind *α-Fenchocamphor* und *Santenon* mit keinem der bekannten ähnlichen Kohlenwasserstoffe zu identifizieren.

[A. 149.]

## Über den Elektronenaufbau der Elemente auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften.

Von HERMANN LUX.

Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.

(Eingeg. 14. Mai 1926.)

1. Während die bisherigen Untersuchungen über die Elektronengruppierung der Atome meist von physikalischen Gesichtspunkten ihren Ausgang nahmen, soll hier geprüft werden, welche Anordnung der Elektronen am besten den chemischen Erfahrungen entspricht. Nach der ursprünglichen Annahme *Bohrs* bilden die Elektronen der Außenschale eines Edelgases und der L-Schale zwei Untergruppen mit je vier Elektronen, die durch die Quantenzahlen  $n_1$  und  $n_2$  charakterisiert sind. Die Erforschung

<sup>7)</sup> B. 44, 1536 [1911].  
<sup>8)</sup> B. 42, 898 [1909]; auch: B. 41, 1039 [1908; besonders: Ann. d. Finnisch. Akad. d. Wissenschaft. A. X, 22 [1918].

<sup>9)</sup> B. 47, 1550 [1914], A. d. Finnisch. Ak. d. W. A. VII, 9 [1916].

<sup>10)</sup> Jedoch können die Konstitutionsformeln dieser beiden Stoffe noch nicht als endgültig aufgeklärt gelten.

<sup>11)</sup> A. d. Finn. Ak. d. W. A. X, 18 [1917]; auch A. 366, 71 [1909]; B. 41, 2747 [1908]; A. 429, 175 [1922]; auch A. 387, 293 [1912].

<sup>12)</sup> A. d. Finnisch. Ak. d. W. A. VII, 14 [1916]; A. X. 3. u. 15 [1917], s. auch Diss. R. H. Roschier, Helsingfors 1917.